Through-Space-Wechselwirkungen von Walsh-Systemen mit C-C-Doppelbindungen

und

Darstellung und NMR-spektroskopische Untersuchung von 1(5)-Methoxysemibullvalen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

NORBERT HAUEL

aus Podberesje

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

Through-Space-Wechselwirkungen von Walsh-Systemen mit C-C-Doppelbindungen

und

Darstellung und NMR-spektroskopische Untersuchung von 1(5)-Methoxysemibullvalen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

NORBERT HAUEL

aus Podberesje

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am : 28.06.1979

Tag der mündlichen Prüfung am : 11.07.1979

Berichterstatter : Prof.Dr. R.W.Hoffmann

Mitberichterstatter : Prof.Dr. C.Wentrup

Meinen Eltern

und

meiner Frau

gewidmet

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Herrn Prof.Dr. R.W. Hoffmann in der Zeit von Juni 1976 bis Juni 1979 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Herrn Professor Hoffmann möchte ich für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit herzlich danken.

Herrn Dr.K.Steinbach und Herrn Dr.S.Berger danke ich für ihre große Hilfsbereitschaft.

INHALT

Theoretischer Teil

Through-Space-Wechselwirkungen von Walsh-Systemen mit C-C-Doppelbindungen

	Einleitung	1
I.	Störungstheorie und PE-Spektroskopie — Hilfsmittel zur Beschreibung elektronischer Wechselwirkungen	1
II.	Elektronische Wechselwirkung bei π-Systemen unterschiedlicher Topologie	3
II.1.	Lineare Verknüpfung der wechselwirkenden π-Elektronen-Teilsysteme	4
II.2.	Longicyclische Anordnung der wechselwirkenden π-Systeme	7
II.3.	Gekreuzte Anordnung der wechselwirkenden π-Systeme	9
III.	Doppelbindungspolarität — eine Konsequenz elektronischer Wechselwirkung	11
IV.	Orbital-Distortion — eine Folge homokonjugativer Wechselwirkung	13
V.	Problemstellung	16
VI.	Synthesen der zu untersuchenden Methylenpolycyclen	22
VI.1.	8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]-octan (14)	22

VI.2.	8-Methylen-6,7-exo-dideutero-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (23)	23
VI.3.	7-Methylennorbornan (11)	24
VI.4.	3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19)	25
VI.5.	Versuche zur Darstellung von 3,3-Difluor-8-methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (39) und ähnlichen Substanzen	26
VI.6.	Versuche zur Darstellung von 3,3-Dicyano-8-methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (51) und ähnlichen Substanzen	33
VI.7.	Versuche zur Darstellung von endo-2,3-Epoxy-7-methylennorbornan (25)	39
VI.8.	Versuche zur Darstellung von 3-Aza-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$] octan (84)	48
VI.9.	Darstellung von 8-Methylen-bicyclo [3.2.1]octan (86)	49
VII.	Elektrophile Additionen an die semicyclischen Doppelbindungen der zu untersuchenden Methylenpolycyclen	51
VII.1.	Allgemeines	51
VII.2.	Beschreibung der Additionsversuche	52
VII.2.1.	Versuche zur Epoxidierung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)	53

VII.2.2. Versuche zur Addition von Arylaziden an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 54

VII.2.3. Versuche zur Addition von Nitronen an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 55

VII.2.4. Versuche zur Addition von Ketenen an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 56

VII.2.5. Addition von N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid (99) an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 58

VII.2.6. Diels-Alder-Reaktionen mit 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 59

VII.2.7. Oxymercurierung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 61

VII.2.8. Additionen von Carbenen an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 62

VII.2.8.1. Dichlorcarben 63

VII.2.8.2. Dibromcarben 65

VII.2.8.3. Difluorcarben 66

VII.2.8.4. Monomethylcarben 67

VII.2.9. Hydroborierungsreaktionen mit 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) und 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19) 68

VII.2.9.1. mit 9-Bora-bicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) 69

VII.2.9.2. mit Catecholboran 71

VII.2.10. Katalytische Hydrierung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) und 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.0.^{2,4}]octan (19) 72

VII.2.11. Hydrierung der Methylenverbindungen 14 und 19 durch Diiminreduktion 74

VII.3. Diskussion der syn/anti-Additionsverhältnisse 76

VII.4. 8-Methylen-bicyclo[3.2.1]octan (86) — als Vergleichssubstanz ungeeignet 81

VIII. Zur Strukturzuordnung einzelner Additionsprodukte 84

VIII.1. Abschirmungseffekte des Cyclopropanringes 84

VIII.2. Lanthaniden-Shift und Molekülstruktur 86

VIII.3. Srukturnachweis einer Substanz durch die Darstellung auf einem zweiten, unabhängigen Weg 89

IX. Zusammenfassung 92

Darstellung und NMR-spektroskopische Untersuchung von 1(5)-Methoxysemibullvalen

A. Einleitung 96

B. Substituenteneinflüsse auf das Valenzisomeren-Gleigewicht 96

C. Vorstufen zum 1(5)-Methoxysemibullvalen 98

D. Aufgabenstellung 100

E. Umwandlung von 4-endo-Iod-1-methoxy-tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]oct-6-en (133c) in eine zur Eliminierung geeignete Verbindung 101

F. Eliminierung der Sulfoniumverbindung 139 zum 1(5)-Methoxysemibullvalen (136) 101

G. Das valenzisomere Gleichgewicht von 1(5)-Methoxysemibullvalen (136) 102

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen 105

1. 6,7-exo-Dideutero-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-on (29a) 106

2. 6,7-exo-Dieutero-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (23) 106

3. Versuche zur Addition von Difluorcarben an 7,7-Dimethoxynorbornen(36) 107

4. Versuch zur Addition von Monochlorcarben an 7,7-Dimethoxy-norbornen (36) 108

5. Versuch zur Diels-Alder Addition von 1,2-Dichlor-3,3-difluorcyclopropen (45) an 5,5-Diethoxycyclopentadien (46) 108

6. Versuch zur Umsetzung von 3,3-Difluorcyclopropen (49) mit 5,5-Dimethoxy-tetrachlorocyclopentadien 109

7. Versuch zur Umsetzung von 3,3-Difluor-cyclopropen (49) mit 5,5-Diethoxycyclopentadien (46) 110

8. 2-endo-Brom-3-exo-dicyanmethyl-7,7-dimethoxynorbornan (52) 110

9. Versuch zur Umsetzung von 2,3-exo-Epoxy-7,7-dimethoxynorbornan (54) mit Dicyanmethyl-Natrium 111

10. Versuch zur Umsetzung von 2,3-exo-Epoxy-7,7-dimethoxynorbornan (54) mit Cyanomethyl-Natrium 111

11. 1,1-Dibrom-3,3-dicyanpropan (56) 112

12. 1-Brom-2,2-dicyan-cyclopropan (57) 113

13. Umsetzung von 1-Brom-2,2-dicyan-cyclopropan (57) mit Natriumhydrid 114

14. 2,3-Epoxy-7,7-diethoxy-norbornan (64) 114

15. Versuche zur Epoxidierung von 7-anti-Hydroxy-7-syn-methylnorbornen (67) 115

16. 7-anti-Acetoxy-7-syn-methyl-norbornen (68) 116

17. Epoxidierung von 7-anti-Acetoxy-7-syn-methyl-norbornen (68) 116

18. 2,3-endo-Epoxy-7-anti-hydroxy-7-syn-methylnorbornan (70) 117

19. Versuche zur Dehydratisierung von 2,3-endo-Epoxy-7-anti-hydroxy-7-syn-methylnorbornan (70) 118

20. Umsetzung von 2,3-endo-Epoxy-7-anti-hydroxy-7-syn-methylnorbornan (70) mit Triphenylphosphit und Brom 120

21. Versuch zur Tosylierung von 2,3-endo-Epoxy-7-anti-hydroxy-7-syn-methyl-norbornan (70) 121

22. Umsetzung von 7-Chlor-7-methyl-2,3-endo-epoxy-norbornan (77) mit 1,5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecan-5 (DBU) 122

23. Versuche zur Umsetzung von 7,7-Dimethoxy-2,3-exo-epoxy-norbornan (54) mit Natriumazid 122

24. 8-Methylen-bicyclo[3.2.1]octan (86) 123

25. Versuche zur Epoxidierung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 124

26. Versuch zur Addition von Phenylazid und p-Nitrophenylazid an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 125

27. Versuche zur Addition von N-Methyl-C-methoxycarbonylmethyl-C-methoxycarbonyl-nitron (90) und N-Phenyl-C-benzoyl-nitron (91) an 8-Methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 125

28. Umsetzung von 8-Methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit Diphenyl-keten (92) 126

29. Versuche zur Umsetzung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit Ketenen 127

30. Versuch zur Addition von N-Carbonylsulf-amidsäurechlorid (CSI) (99) an 8-Methy-len-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 128

31. Versuche zur Umsetzung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit Hexachlorcyclopentadien (102) und mit 5,5-Dimethoxytetrachlorcyclopentadien (103) 129

32. Versuch zur Umsetzung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester (104) 129

33. Umsetzung von 8-Methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit Quecksilber-(II)acetat 130

34. Addition von Dichlorcarben an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 131

35. Addition von Dichlorcarben an 3,3-Dimethyl-8-Methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19) 132

36. Addition von Dibromcarben an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 133

37. Addition von Difluorcarben an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 134

38. Addition von Monomethylcarben an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 135

39. Hydroborierung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit 9-Bora-bicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) 136

40. Hydroborierung von 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19) mit 9-Bora-bicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) 137

41. Hydroborierung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit Catecholboran (123) 137

42. Hydroborierung von 6,7-exo-Dideutero-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (23) mit Catecholboran (123) 138

43. Hydroborierung von 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19) mit Catecholboran (123) 139

44. Hydroborierung von 8-Methylen-bicyclo[3.2.1]octan (86) mit Catecholboran (123) 140

45. Umsetzung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit Diimid 141

46. Umsetzung von 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19) mit Diimid 142

47. Katalytische Hydrierung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) 143

48. Katalytische Hydrierung von 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19) 143

49. Überführung des Gemisches der Alkohole 8-syn-Hydroxymethyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (119) und 8-anti-Hydroxymethyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (120) in die Kohlenwasserstoffe 8-syn-Methyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (123) und 8-anti-Methyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (124) 144

50. 4-endo-Chlor-1-methoxy-tricyclo [3.3.0.$0^{2,8}$]octen-6 (133a) 147

51. endo-4-Brom-1-methoxy-tricyclo [3.3.0.$0^{2,8}$]octen-6 (133b) 147

52. endo-4-Iod-1-methoxy-tricyclo [3.3.0.$0^{2,8}$]octen-6 (133c) 148

53. (1-Methoxy-tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octen-6-exo-4-yl)-dimethyl-sulfonium-iodid (139) 148

54. 5-Methoxy-tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octadien-3,6 (136) 150

Literaturverzeichnis 151

Einleitung

Die Wechselwirkungen von π-Elektronen innerhalb eines Moleküls bestimmen in vieler Hinsicht dessen chemisches Verhalten; die Kenntnis der Gesetzmäßigkeiten solcher Wechselwirkungen ist daher für den Chemiker schon seit langem von großem Interesse.

Orbitalenergie-Berechnungen mit Hilfe von LCAO-Methoden trugen viel zum Verständnis komplexer π-Systeme bei. Andere Berechnungsmethoden sind auf der Störungstheorie begründet und betrachten ein delokalisiertes π-System als die Kombination einzelner π-Elektronenuntereinheiten.

Ob solche gedachten π-Elektronenuntereinheiten miteinander in Wechselwirkung treten können, in welchem Ausmaß dies möglich ist, welcher Art diese Wechselwirkungen sind und welches die Konsequenzen aus diesen Wechselwirkungen sind, hängt wesentlich von folgenden Faktoren ab:

a) von der Entfernung der π-Systeme voneinander
b) von den Symmetrieeigenschaften der betrachteten Orbitale
c) von der energetischen Lage der betrachteten Orbitale
d) von der räumlichen Lage der π-Systeme relativ zueinander (Topologie der π-Systeme [1]).

I. Störungstheorie und PE-Spektroskopie - Hilfsmittel zur Beschreibung elektronischer Wechselwirkungen

Ein einfacher störungstheoretischer Ansatz beschreibt solche Wechselwirkungen auf folgende Weise [2]):

E_R und E_S seien die Energien zweier nicht gestörter π-Orbitale Ψ_1 und Ψ_2, z.B. zweier Ethylen-Einheiten. Treten diese

beiden π-Systeme nun in Konjugation miteinander, z.B. wie im Butadien-(1,3) (1), so resultieren aus einer "Mischung" beider zwei neue, delokalisierte Molekülorbitale, φ_1 und φ_2, mit den Orbitalenergien ε_1 und ε_2. Das Orbital-Korrelationsdiagramm in Abb. 1 erläutert diesen Sachverhalt.

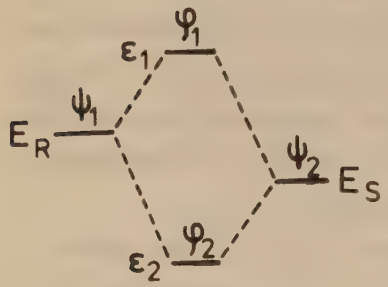


Abb. 1

Orbital-Korrelations-diagramm zweier Orbitale ψ_1 und ψ_2

Nach Gl. 1 lassen sich ε_1 und ε_2 berechnen, wobei der Wechselwirkungsparameter H_{RS} beschreibt, in welchem Ausmaß die Orbitale ψ_1 und ψ_2 mischen. H_{RS} wiederum setzt sich nach Gl. 2 zusammen

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{E_R + E_S}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_R - E_S}{2}\right)^2 + H_{RS}^2} \qquad \text{Gl. 1}$$

aus dem Wechselwirkungs-Integral β und den Koeffizienten c_1 und c_2 der Orbitale ψ_1 und ψ_2.

$$H_{RS} = \beta \cdot c_1 \cdot c_2 \qquad \text{Gl. 2}$$

Die Orbital-Mischung bewirkt nicht nur eine Ausbildung neuer, delokalisierter Orbitale, sondern sie bringt auch eine Veränderung der Orbitalkoeffizienten mit sich, die wiederum ein Maß

für die Elektronendichteverteilung im Molekül sind und damit Eigenschaften wie die Polarität des Moleküls oder die Reaktivität an verschiedenen Positionen des π-Systems beschreiben.

Gestützt wird diese störungstheoretische Betrachtungsweise der Energieaufspaltung wechselwirkender Elektronensysteme durch die PE-Spektroskopie [3], die unter der Annahme der Gültigkeit von Koopmans' Theorem [4] gemäß Gl. 3 die Orbitalenergien ε_i in Form der vertikalen Ionisierungspotentiale der betrachteten Verbindung liefert. Die Energien der Basisorbitale, E_R und E_S, lassen sich näherungsweise bestimmen, indem

$$\varepsilon_i = - IP_{v,i} \qquad \text{Gl. 3}$$

man die vertikalen Ionisierungspotentiale von geeigneten Modellverbindungen mißt, die jeweils nur eine der π-Elektronen-Untereinheiten enthalten.[5] Die so erhaltenen Werte werden mit Hilfe von empirisch ermittelten Daten korrigiert, die den Einfluß induktiver und anderer Effekte berücksichtigen. Von der Güte dieser Korrekturdaten hängt es ab, mit welcher Genauigkeit der Wechselwirkungsparameter H_{RS} entspechend Gl. 1 bestimmt werden kann.

II. Elektronische Wechselwirkungen bei π-Systemen unterschiedlicher Topologie

Von den zahlreichen π-Elektronensystemen, die in organischen Verbindungen enthalten sein können, sollen im Rahmen dieser Arbeit Art und Ausmaß von konjugativen Wechselwirkungen zwi-

schen einer C-C-Doppelbindung und den Walsh-Orbitalen eines Cyclopropylrestes näher untersucht werden. Wie die folgenden Betrachtungen zeigen, besteht bei jeweils gleicher Topologie der wechselwirkenden π-Systeme große Ähnlichkeit zwischen der Konjugation einer C-C-Doppelbindung mit einem Cyclopropan-Walsh-Orbital und der Konjugation von C-C-Doppelbindungen untereinander.

II.1. Lineare Verknüpfung der wechselwirkenden π-Elektronen-Teilsysteme

Entsprechend dem Verfahren, das in Kap.I.(S.2) erläutert wurde, lassen sich mit Hilfe der aus den Photoelektronenspektren von Ethylen und Butadien-(1,3) ($\underline{1}$) entnommenen vertikalen Ionisierungspotentiale die Orbitalenergien ε_i bestimmen und damit das folgende Orbitalkorrelationsdiagramm erstellen [2,6]:

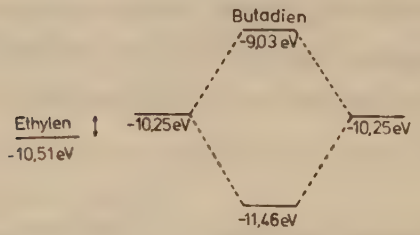


Abb. 2 Orbital-Korrelationsdiagramm für Butadien-(1,3) ($\underline{1}$)

Dem Diagramm ist zu entnehmen, daß die Basisorbitale E_R und E_S mit -10,25 eV um 0,26 eV höher liegen als die Ionisierungs-

energien von Ethylen; dieser Wert entspricht dem induktiven Effekt, den der hinzukommende Vinylsubstituent auf das π-System des Ethylens ausübt. Das Resonanzintegral β für die Konjugation der beiden Ethyleneinheiten beträgt im Butadien-(1,3) -2.44 eV.

Ganz ähnlich wie bei der Kombination zweier Ethyleneinheiten kommt es im Vinylcyclopropan (2) [7] zu einer konjugativen Wechselwirkung zwischen dem bindenden π-Orbital der Doppelbindung und dem antisymmetrischen Walsh-Orbital e_A des Cyclopropanringes [8] (siehe Abb. 3), wobei maximale Konjugation

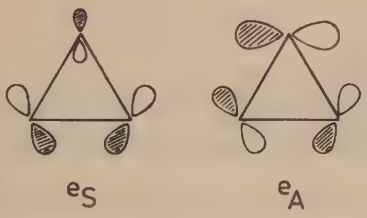


Abb. 3

die entarteten höchstliegenden Walsh-Orbitale e_S und e_A im Cyclopropan

dann erreicht wird, wenn die Doppelbindung und die Cyclopropyl-Einheit in der sogn. "bisected" Konformation [9] vorliegen, d.h. daß die Doppelbindungsebene die Winkelhalbierende des C-C-C-Winkels des Cyclopropanrestes enthält (siehe Abb. 4).

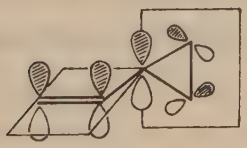


Abb. 4

"bisected" Konformation im Vinylcyclopropan (2)

Da neben der für die Konjugation günstigen Topologie außerdem die Energien beider Basisorbitale recht ähnlich sind (IP_v = 10,9 eV für Cyclopropan), kommt es gemäß Gl. 1 zu einer stark ausgeprägten Wechselwirkung, die im Resonanzintegral β= -1.9 eV ihren Ausdruck findet.
In analoger Weise ist dieses e_A-Walsh Orbital in der Lage, ein benachbartes kationisches Zentrum zu stabilisieren. Dieses Phänomen ist eingehend von H.C.Brown et al. [10]) anhand von Solvolysestudien mit Verbindungen des Typs (3) untersucht worden, wobei eindrucksvoll gezeigt werden konnte, daß bei

3

R = H, CH_3, Cl

Variation der Reste R durch die damit einhergehende Veränderung der energetischen Lage des e_A-Walsh-Orbitals die anchimere Beschleunigung der Solvolyse-Reaktion unterschiedlich stark ausgeprägt ist, da das Ausmaß der konjugativen Wechselwirkung wesentlich von der Energie der beteiligten Basisorbitale abhängt.

II.2. Longicyclische Anordnug der wechselwirkenden π-Systeme

Nicht nur in den Fällen, in denen die π-Elektronen-Teilsysteme direkt miteinander ("end-on") verknüpft sind, kommt es zu einer Mischung der Orbitale, sondern auch die formal als isoliert zu betrachtenden Doppelbindungen z.B. Cyclohexadien-(1,4) (5) oder im Norbornadien (7) beeinflussen sich gegenseitig [11]).

4 5 6 7

Solche Wechselwirkungen longicyclisch [1]) angeordneter π-Systeme, die voneinander durch isolierende Atome getrennt sind, bezeichnet man als Homokonjugation, deren Ausmaß auch hier wiederum mit Hilfe der PE-Spektroskopie gezeigt werden kann: Der Vergleich des PE-Spektrums von Cyclohexadien-(1,4) (5) mit dem von Cyclohexen (4) zeigt eine deutliche Aufspaltung der beiden π-Ionisationsbanden um 1,0 eV, der Mittelwert dieser beiden Ionisationspotentiale liegt um 0,1 eV höher als die entsprechende Ionisierungsenergie im Cyclohexen. Ähnliches gilt für das Norbornadien (7), bei dem das Ausmaß der Wechselwirkung durch einen Wert von $\beta = -0{,}85$ eV deutlich wird, ebenfalls verbunden mit einer Absenkung des π-Orbital-Schwerpunktes gegenüber dem IP_v von Norbornen (6).
Ersetzt man eine Ethyleneinheit im Norbornadien (7) durch einen Cyclopropanteil, so kommt man zu den beiden Isomeren

endo-Tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]oct-6-en (8) und exo-Tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]oct-6-en (9) [12]. Wie dem Orbital-Korrelationsdiagramm [13] in Abb. 5 zu entnehmen ist, kommt es im endo-Isomeren 8 nicht zu einer Orbitalaufspaltung, die Walsh-Orbitale des Dreirings sind offensichtlich aus Gründen der geometrischen Anordnung nicht in der Lage, mit dem π-Orbital der Doppelbindung in Wechselwirkung zu treten.

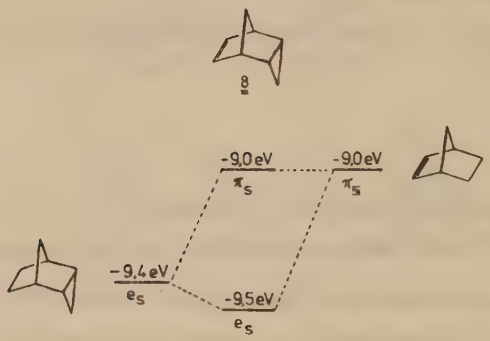


Abb. 5

Anders bei der exo-Verbindung 9: Das Diagramm in Abb. 6 zeigt eine deutliche Orbital-Aufspaltung. Wie durch Abb. 7

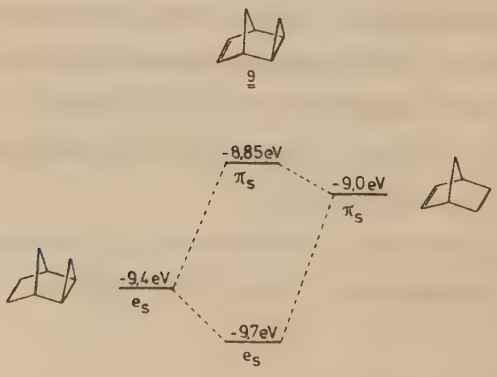


Abb. 6

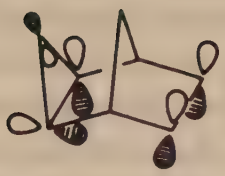


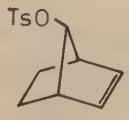
Abb. 7

veranschaulicht wird, ist hier die Molekülgeometrie günstig für eine homokonjugative Wechselwirkung des e_S-Walsh-Orbitals mit dem π_S-Orbital der Doppelbindung.

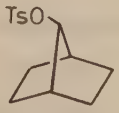
II.3. Gekreuzte Anordnung der wechselwirkenden π-Systeme

Eine weitere Topologie von π-Systemen, die homokonjugative Wechselwirkungen zuläßt, ist die gekreuzte Anordnung, wie man sie beispielsweise in Methylennorbornen (10)[14]) antrifft. Das Ausmaß dieser Wechselwirkung durch den Raum kommt durch den Wechselwirkungsparameter mit einem Wert von H_{RS}= -0,14eV zum Ausdruck. Ein weiterer eindrucksvoller Beleg für diese Art Wechselwirkung ist der Befund, daß die Solvolyse des Tosylats 11 gegenüber der von 12 um den Faktor 10^{11} beschleunigt

10



11

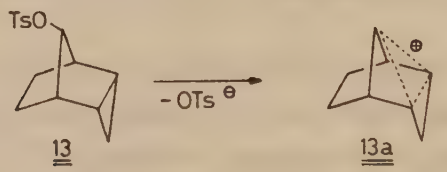


12

ist [14]); anchimere Effekte der Doppelbindung bewirken also

in drastischer Weise die Stabilisierung des leeren p-Orbitals an C-7.

Wird in Verbindung 11 die Doppelbindung durch einen endoständigen Cyclopropanring ersetzt, so wird die Solvolyse-Geschwindigkeit sogar um weitere drei Zehnerpotenzen erhöht. Dabei ist entscheidend, daß Dreiring und Abgangsgruppe antiständig zueinander angeordnet sind [13,14], nur so ist eine "Hilfestellung" des e_S-Walsh-Orbitals von 12 beim Austritt des Tosylatrestes unter Ausbildung des Trishomocyclopropenylions (13a) möglich.



13 13a

Eine homokonjugative Wechselwirkung der gleichen Art wie in 10 und 11 ist im 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) gegeben, wie das Orbital-Korrelationsdiagramm in Abb. 8 zeigt, das anhand der aus PE-Spektren entnommenen vertikalen Ionisierungspotentiale aufgestellt werden kann.[15,16]. Der Wechselwirkungsparameter H_{RS} nimmt hier einen Wert von -0,33 eV an, was zeigt, daß die Wechselwirkung durch den Raum hier noch stärker ausgeprägt ist als in 10.

14

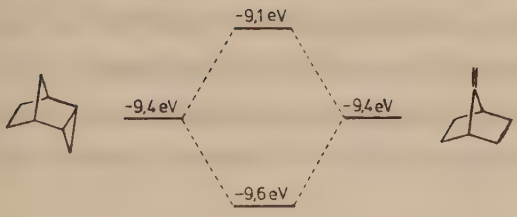


Abb. 8

III. Doppelbindungspolarität — eine Konsequenz elektronischer Wechselwirkungen

Aus Dipolmomenten und ^{1}H-NMR-Spektren ergeben sich Hinweise, daß die semicyclische Doppelbindung in Molekülen mit gekreuzt angeordneten π-Systemen, wie z.B. im Pentafulven (15), 7-Methylennorbornene (10) und 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) als Folge von konjugativen Wechselwirkungen polarisiert ist. Deutlicher als die ^{1}H-NMR-Verschiebung spricht

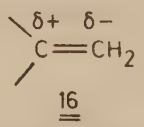
15

10

14

die ^{13}C-NMR-Verschiebung eines sp^2-hybridisierten C-Atoms auf eine Änderung der Ladungsdichte an (ca. 160 ppm/Ladung[17]). Da diese jedoch nicht nur von der π-Elektronendichte am betrachteten Kern abhängt [18], gelingt es nicht ohne weiteres, beide Größen miteinander zu korrelieren [19].

Die π-Elektronen eines 1,1-disubstituierten Olefins sind von vornherein im Sinne von 16 polarisiert; dies drückt sich in den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der beiden beteiligten C-Atome aus. Die Differenz dieser

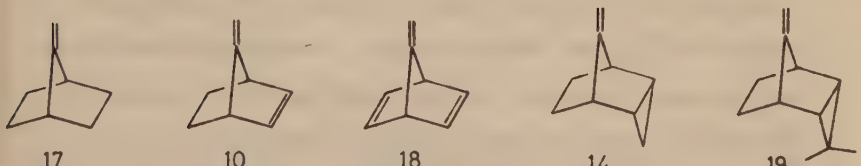


16

chemischen Verschiebungen, $\Delta\delta$, dürfte deswegen ein Maß für die Polarität der Doppelbindung sein, solange andere Faktoren konstant bleiben. Eine Erhöhung des $\Delta\delta$-Wertes sollte dann Ausdruck einer verstärkten Polarisierung der Doppelbindung im Sinne von 16 sein [20].

Mit Hilfe eines Parametersatzes zur Berechnung der chemischen Verschiebung von 1,1-disubstituierten Olefinen, der von J.D.Roberts [21] entwickelt wurde, gelingt es mit einer Genauigkeit von ca. $\pm$ 2ppm, die $\Delta\delta$-Werte solcher Moleküle zu berechnen, bei denen konjugative Wechselwirkungen mit der betrachteten Doppelbindung nicht möglich sind [20]. Da nämlich solche Wechselwirkungen bei der Zusammenstellung des Parametersatzes nicht berücksichtigt wurden, deuten Abweichungen gemessener von berechneten $\Delta\delta$-Werten, die größer als etwa 5 ppm sind, auf eine zusätzliche Polarisierung der Doppelbindung durch konjugative Effekte hin. So

erhöht sich der $\Delta\delta$-Wert der semicyclischen Doppelbindung im 7-Methylennorbornen (10) gegenüber dem im 7-Methylennorbornan (17) um ca. 11 ppm, und kommt eine weitere zur Homokonjugation geeignete Doppelbindung hinzu wie im 7-Methylennorbornadien (18), so steigt der $\Delta\delta$-Wert um weitere ca. 26 ppm an [20]. Beim 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) beträgt $\Delta\Delta\delta$, die Differenz aus berechneten und gemessenen Verschiebungswerten, 17,9 ppm, beim 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19) 19,4 ppm, Werte, die



17 10 18 14 19

ebenfalls die in Kap. I.3. diskutierten Wechselwirkungen der symmetrischen Walsh-Orbitale e_s des Cyclopropanteils mit der semicyclischen Doppelbindung belegen.

IV. Orbital-Distortion — eine Folge homokonjugativer Wechselwirkung

Die Art der elektronischen Wechselwirkung innerhalb eines Moleküls wird durch die topologischen Gegebenheiten festgelegt. So kann bei Verbindung 10 und bei den Tricyclen 14 und 19, die im Rahmen dieser Arbeit von besonderem Interesse sind, das endocyclische π-System nur von einer Seite her mit den Orbitalen der semicyclischen Doppelbindung wechselwirken.

Dies könnte zu einer einseitigen Verschiebung der Elektronendichte in bezug auf die Ober- und Unterseite der Doppelbindung führen. Für dieses Phänomen, Orbital-Distortion [22]) genannt, stellte C.L.Liotta [23]) 1975 folgende Postulate und Regeln auf:

a) Besteht innerhalb eines Moleküls eine unsymmetrische Verteilung von Atomen um ein Zentrum herum, das von chemischem Interesse ist, so bewirkt dies eine unsymmetrische Verteilung der Elektronendichte um dieses Zentrum herum.

b) Die Atomorbitale an diesem betrachteten Zentrum im Substrat werden durch die unsymmetrische Elektronendichteverteilung in der Weise verzerrt, daß antibindende Wechselwirkungen minimiert und bindende maximiert werden.

c) Der Angriff eines Reagens auf das Substrat erfolgt von der Seite her, auf der das angegriffene Atomorbital den größeren Koeffizienten besitzt.

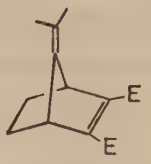
d) Die Richtung elektrophiler Reaktionen wird durch die Distortion des HOMO im Substrat bestimmt, nucleophile Reaktionen werden durch die Distortion des LUMO kontrolliert.

Mit Hilfe dieses Konzeptes der Orbital-Distortion gelang es z.B. auf befriedigende Weise, den stereochemischen Reaktionsverlauf bei der Reduktion von Cyclohexanonen mit komplexen Hydriden (bzw. allgemein die Reaktion von Nucleophilen mit Cyclohexanonen) [22]), bei der Reaktion elektrophiler Reagenzien mit Methylencyclohexanen [24]), bei der Michael-Reaktion von Cyanidionen mit Cyclohexanonen[23]) und bei der nucleophilen Substitution an allylischen Systemen [25]) zu erklären.

Orbital-Distortion als Folge von homokonjugativen Wechselwirkungen wird von K.Okada und T.Mukai [26]) diskutiert, die die semicyclischen Doppelbindungen verschiedener Derivate 20, 21 und 22 von 7-Methylennorbornen mit Singulett-Sauerstoff oxidierten und dabei beobachteten, daß die beiden Seiten der semi-

20

21



22

cyclischen Doppelbindungen unterschiedlich häufig elektrophil angegriffen wurden. Das Verhältnis von syn- zu anti-Angriff variierte dabei mit der Größe der Koeffizienten an der endocyclischen Doppelbindung. Bei der Deutung ihrer Ergebnisse gehen die Autoren davon aus, daß die sterischen Gegebenheiten bei allen drei Substraten 20, 21 und 22 konstant sind, und stützen sich im wesentlichen auf die Vorstellung, daß das HOMO an der semicyclischen Doppelbindung durch Mischung verschiedener Orbitale gemäß Abb. 9 zur anti-Seite hin verzerrt ist. Dabei verändert sich das Ausmaß dieser Orbitalmischung und damit der Orbital-Distortion bei veränderter Substitution an der endocyclischen Doppelbindung. Wie in Abb. 9 angedeutet, bewirkt die Orbitalverzerrung an C-7 und C-8 ein Abknicken der Isopropylidengruppe zum endocyclischen π-System hin. Das wiederum hat sicherlich zur Folge, daß die anti-Seite der

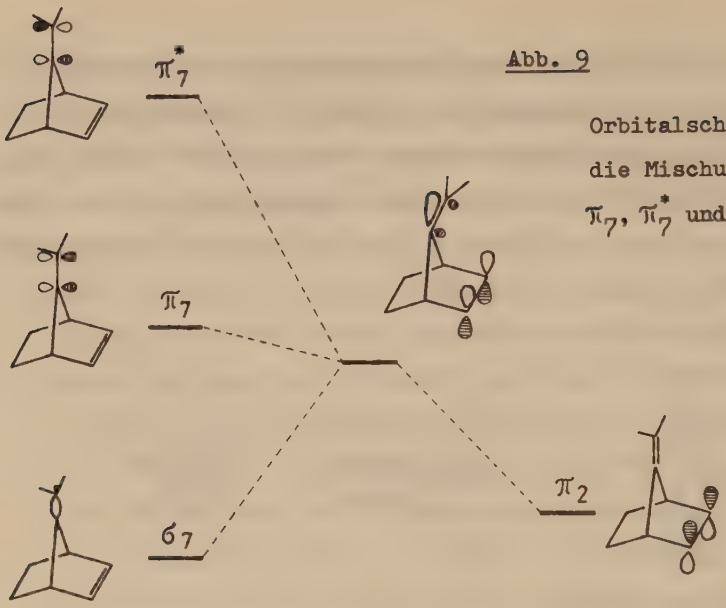


Abb. 9

Orbitalschema für die Mischung von π_7, π_7^* und σ_7 mit π_2

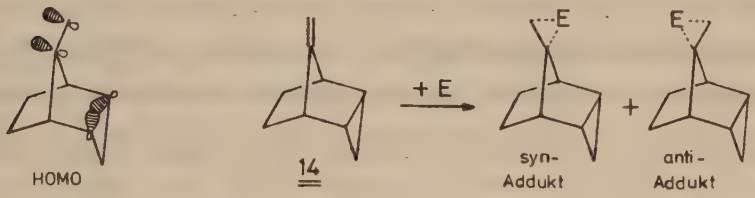
der semicyclischen Doppelbindung für ein angreifendes Reagenz leichter zugänglich ist als die syn-Seite. Für die Beobachtung, daß Singulett-Sauerstoff häufiger von der anti-Seite als von der syn-Seite her mit der semicyclischen Doppelbindung reagiert, kommen somit zwei Ursachen in Frage, die sich allerdings gegenseitig bedingen: 1.) die Vergrößerung der Orbitalkoeffizienten im HOMO auf der anti-Seite und 2.) die Tatsache, daß die anti-Seite durch das so bedingte Abknicken aus sterischen Gründen leichter zugänglich wird als die syn-Seite.

V. Problemstellung

Zwischen Cyclopropan-e_S-Walsh-Orbital und semicyclischer Doppelbindung in 14 und ähnlichen Verbindungen ist eine homokonjugative Wechselwirkung durch Solvolyse-Versuche (siehe S. 10),

PE-spektroskopische Daten (siehe S. 11) und durch ^{13}C-NMR-Spektroskopie (siehe S. 12) nachgewiesen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, wie sich diese Wechselwirkung chemisch manifestiert.

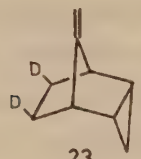
Eine Möglichkeit dazu besteht darin, elektrophile Reagenzien an die semicyclische Doppelbindung zu addieren und das syn/anti-Verhältnis der Additionsprodukte zu bestimmen. Dabei wäre ein bevorzugter Angriff auf die anti-Seite zu erwarten, da das HOMO auf dieser Seite vermutlich die größeren Koeffizienten trägt:



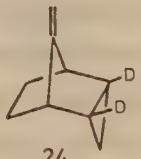
Die Auswirkungen der zu untersuchenden Wechselwirkungen auf nucleophile Additionen wäre von ebensolchem Interesse, denn hierbei sollten sich gemäß dem Orbital-Distortionskonzept (S. 13) die syn/anti-Verhältnisse umgekehrt verhalten wie bei elektrophilen Additionen, nur wären nucleophile Additionen an ein so elektronenreiches Olefin wie 14 sicherlich nicht realisierbar.

Zur potentiellen Aussagekraft der zu erwartenden Ergebnisse, d.h. zur Frage, ob unterschiedliche syn/anti-Additionsproduktverhältnisse wirklich nur eine Folge von elektronischen Wechselwirkungen sind und nicht etwa ihre Ursache nur in unterschied-

lichen sterischen Gegebenheiten auf beiden Seiten der semicyclischen Doppelbindung haben, sollte zur Kontrolle anhand der zu synthetisierenden deuterierten Substanzen 23 und 24 der sterische H/D-Isotopeneffekt [27]) bestimmt werden.



23



24

Wenn die zu bestimmenden syn/anti-Additionsverhältnisse an die semicyclische Doppelbindung von Verbindungen des Typs (25) wirklich eine Folge der homokonjugativen Wechselwirkung sind, dann sollten sie auch eine Funktion des Ausmaßes dieser Wech-

25

X = a) CH_2 b) $C(CH_3)_2$ c) CF_2
d) $C(CN)_2$ e) CHCN f) O
g) NR

selwirkung sein. Dieses Ausmaß wiederum sollte sich durch Variation der Gruppe X in (25)und der damit einhergehenden Veränderung der Walsh-Orbital-Energielage an C-2 und C-4 steuern lassen.

Ein Vergleich der Orbitalenergien der bisher bekannten Substanzen 14 (≙ 25a) und 19 (≙ 25b) bestätigt diesen vermuteten Substituenteneinfluß:

14

19

$IP_{v,1}$ =	9,1 eV	8,8 eV
$IP_{v,2}$ =	9,6 eV	9,3 eV
$IP_{v,3}$ =	10,3 eV	9,7 eV

Die Methyl-Substituenten an C-3 bewirken aufgrund ihres +I-Effektes demzufolge eine Anhebung der HOMO-Energie. Entgegengesetzte Auswirkungen sollten Substituenten mit -I-Effekten (wie in (25c) oder (25d)) zeigen. Für den Fall des endo-Epoxids (25f) beispielweise läßt sich mit Hilfe des störungstheoretischen Ansatzes (S. 1,2) die HOMO-Energielage grob abschätzen: Dazu kann man näherungsweise davon ausgehen, daß die Energiedifferenz der e_S-Walsh-Orbitale in (25a) und (25f) die gleiche ist wie im unsubstituierten Cyclopropan und im unsubstituierten Ethylenoxid, nämlich 1,2 eV [28]. Unter Anwendung des gleichen Wechselwirkungsparameters wie bei (25a), nämlich H_{RS}= -0,33 eV (S.10), lassen sich nun mit Hilfe von Gl. 1 (S.2) die Orbitalenergien ε_1 und ε_2 berechnen:

E_R = -10,7 eV

E_S = - 9,4 eV

H_{RS}= - 0,33eV

$$\varepsilon_{1,2} = \frac{(-10,7 - 9,4)}{2} \pm \sqrt{\frac{(-10,7 + 9,4)^2}{4} + 0,33^2}$$

$\varepsilon_1 = -9,32$ eV

$\varepsilon_2 = -10,78$ eV

Aus dem mit diesen Daten erstellten Orbital-Korrelationsdiagramm (Abb. 10) ist zu ersehen, daß bei Verbindung (25f) mit wesentlich geringerer π-Elektronen-Wechselwirkung zu rechnen wäre als bei (25a).

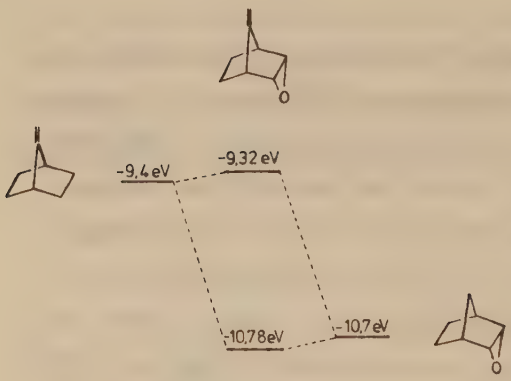


Abb. 10

Diese Methode, das Ausmaß der π-Elektronen-Wechselwirkung durch Variation des Molekülteils X in den Verbindungen (25) zu steuern, ist nur sinnvoll unter der Annahme, daß dadurch im wesentlichen die elektronischen Verhältnisse und nicht oder nur geringfügig die sterischen Verhältnisse am reagierenden Zentrum im Molekül verändert werden. Für kleine Gruppen X sollte diese Bedingung jedoch erfüllt sein.

Aufgabenstellung:

Um π-Elektronen-Wechselwirkungen durch den Raum von Walsh-Orbitalen mit dazu gekreuzt angeordneten C=C-Doppelbindungen untersuchen zu können, soll eine Auswahl von Verbindungen des Typs 25 synthetisiert und deren Orbitalenergielagen mit Hilfe von PE-Spektren bestimmt werden. Um des weiteren zu zeigen, wie sich Wechselwirkungen solcher Art manifestieren, sollen an die semicyclische Doppelbindungen dieser Olefine 25 elektrophile Additionen vorgenommen und das jeweilige syn/anti-Additionsverhältnis bestimmt werden. Als elektrophile Reagenzien bieten sich an:

a) Persäuren (zur Epoxidierung der Olefine)
b) 1,3-dipolare Verbindungen wie organische Azide und Nitrone
c) Ketene
d) Diene (zur Bildung von Diels-Alder- Addukten)
e) elektrophile Carbene
f) Borane (zur Hydroborierung der Olefine)
g) Wasserstoff + Katalysator (zur Hydrierung der Olefine)

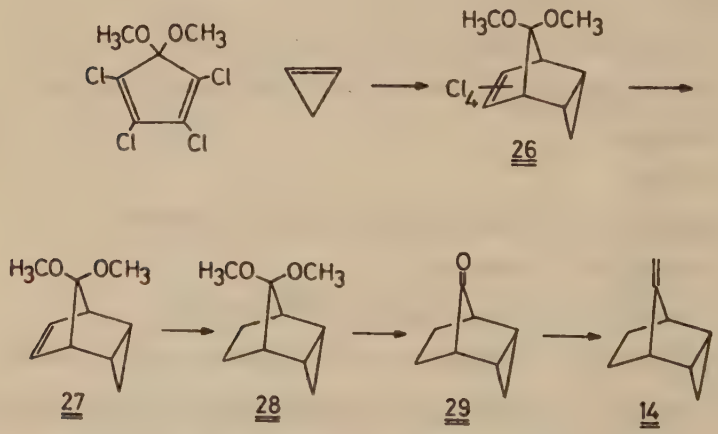
Durch Vergleich der Wechselwirkungsparameter H_{RS} der Olefine 25 mit den dazugehörigen syn/anti-Additionsverhältnissen soll untersucht werden, ob beide Größen miteinander korrelieren.

VI. Synthesen der zu untersuchenden Methylenpolycyclen

VI.1. 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

Zur Darstellung von 14 wurde nach bekanntem Verfahren entsprechend Schema 1 zunächst 1,1-Dimethoxytetrachloro-cyclopentadien [29], das aus Hexachlorocyclopentadien [30] leicht gewonnen werden kann, in einer Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopropen [31] umgesetzt [32].

Schema 1

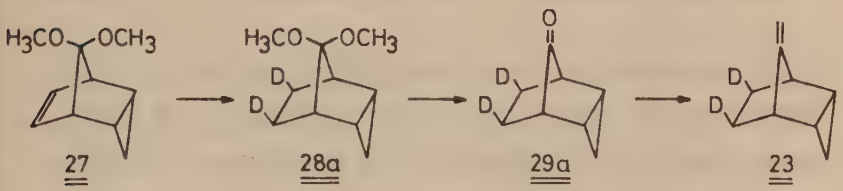


Das daraus entstehende 8,8-Dimethoxy-1,5,6,7-tetrachloro-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]oct-6-en (26)wurde mit Natrium und tert.-Butanol in Tetrahydrofuran zu 8,8-Dimethoxy-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]oct-6-en (27)enthalogeniert [33], welches anschließend mit Diimin zum gesättigten 8,8-Dimethoxy-endo-

tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (28)hydriert wurde [34]). Durch Hydrolyse des Ketals 28 mit wäßriger Perchlorsäure wurde das endo-Tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-on (29) erhalten [33]), das mit Triphenylphosphoniummethylid glatt zur gewünschten Methylenverbindung 14 umgesetzt werden konnte [35]).

VI.2. 6,7-exo-Dideutero-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (23)

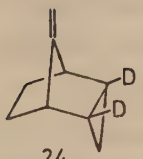
Die Darstellung des deuterierten Tricyclus 23 wurde nach dem gleichen Schema durchgeführt, mit dem einzigen Unterschied, daß das Olefin 27 mit Deuterium und Pd/Kohle als Katalysator zu 28a reduziert wurde [36]). Daß die Hydrierung



27 28a 29a 23

dabei von der exo-Seite her erfolgte, geht aus dem Protonenresonanz-Spektrum hervor, das für die Protonen an C-6 und C-7 die kleine Kopplung von weniger als 1 Hz zeigt, die für die endo-ständigen Protonen im Norbornan-Gerüst typisch ist [36,37]). Verseifung des Ketals und Wittig-Reaktion führten dann zum gewünschten Produkt 23.

Für die Synthese des an C-2 und C-4 deuterierten Olefins 24 entsprechend Schema 1 müßte die Isotopenmarkierung spätestens



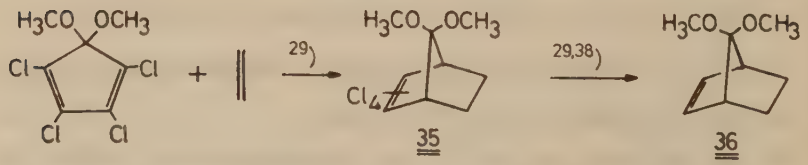
24

auf der Stufe des Cyclopropens eingeführt werden. Da das Cyclopropen selbst nur in schlechten Ausbeuten entsteht [31]) und auch die sich anschließenden Schritte große Materialverluste mit sich bringen, sollte die Darstellung von 24 vorerst zurückgestellt und evtl. erst dann in Angriff genommen werden, wenn durch elektrophile Additionen an die Doppelbindung von 23 überhaupt meßbare Auswirkungen der Isotopenmarkierung hätten festgestellt werden können (siehe Kap. V.).

VI.3. 7-Methylen-bicyclo[2.2.1]heptan (7-Methylennorbornan) (11)

Zur Erleichterung der Strukturaufklärung einiger Additionsprodukte an die semicyclische Doppelbindung von 14 und 19 wurden diese mit den entsprechenden Addukten an 7-Methylenbicyclo[2.2.1]heptan (11) verglichen. Die Darstellung von 11 erfolgte auf beschriebenem Wege nach Schema 2:

Schema 2



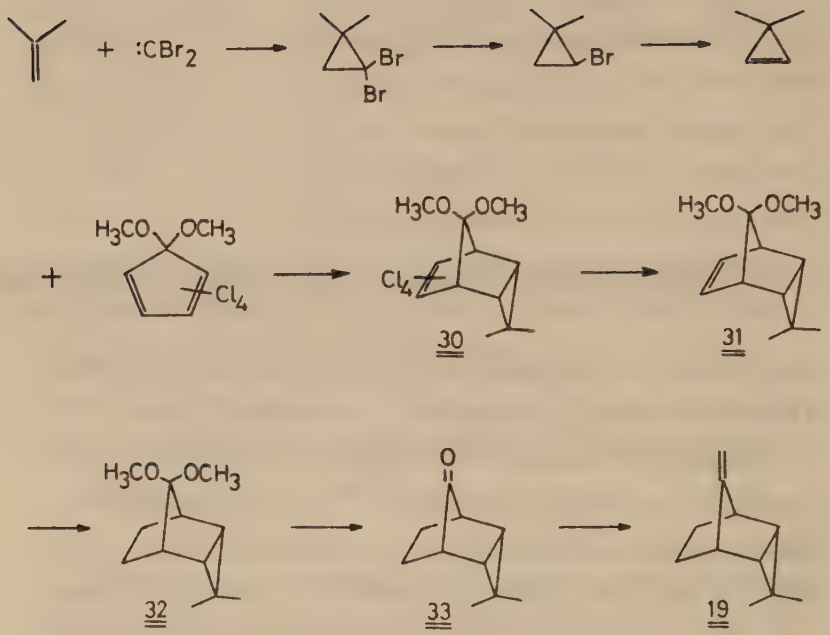
35 36

11

VI.4. 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19)

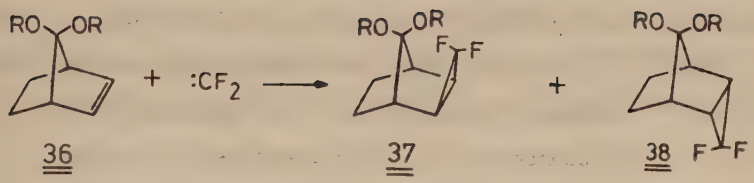
Ganz analog zur Synthese von 14 wurde nach bekanntem Verfahren Verbindung 19 dargestellt, wie Schema 3 zeigt [40]. 3,3-Dimethylcyclopropen wurde erhalten, indem zunächst Dibromcarben an Isobutylen addiert [41] und das entstehende geminale Dibromcyclopropan mit Tri-n-butylzinnhydrid zur Monobromverbindung reduziert wurde [42], die nach Eliminierung von HBr das Cyclopropen lieferte [43].Diels-Alder-Addition an 1,1-Dimethoxy-tetrachloro-cyclopentadien ergab 8,8-Dimethoxy-3,3-dimethyl-1,5,6,7-tetrachloro-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]oct-6-en (30) [44], das durch Enthalogenierung in 31 überführt wurde [44]. Durch Diiminreduktion erhielt man das gesättigte Ketal 32 [40], weiterhin durch Hydrolyse das Keton 33 und durch Umsetzung mit Triphenylphosphoniummethylid die Methylenverbindung 19 [40].

Schema 3

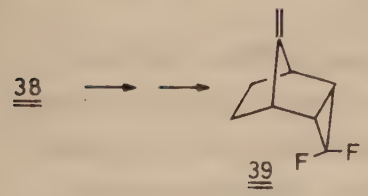


VI.5. Versuche zur Darstellung von 3,3-Difluoro-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (39) und ähnlichen Substanzen

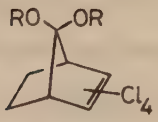
Für die Anellierung eines difluor-substituierten Cyclopropanringes an das Norbornangerüst bietet sich die Addition von Difluorcarben an das 7,7-Dimethoxynorbornen (36) an:



36 37 38

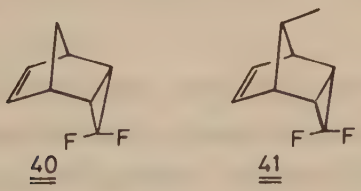


39



35

Da C.W.Jefford [45]) 1976 bei Additionsversuchen von Difluorcarben an Norbornadien und 7-Methylnorbornadien neben einer Reihe anderer Produkte auch die endo-Addukte 40 und 41 er-

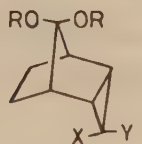


40 41

hielt, rechneten wir damit, bei unseren Versuchen ein Gemisch der Isomeren 37 und 38 zu erhalten, aus dem sich 38 isolieren und auf bewährte Weise in zwei weiteren Schritten in 39 überführen lassen sollte.

Nach vielen vergeblichen Versuchen mußten wir jedoch unser Ziel schließlich aufgeben, da es weder unter Einsatz von Triphenyl-(bromodifluoromethyl)phophoniumbromid in Gegenwart von KF [45,46]) noch mit Hilfe von Phenyl(trifluormethyl)-quecksilber [47]) gelang, irgendein Difluorcarbenaddukt zu erhalten [48]). Als ebensowenig reaktiv gegenüber diesen Reagenzien erwies sich das 7,7-Dimethoxy-1,2,3,4-tetrachlornorbornen (35).

Um den gewünschten Effekt zu erzielen, nämlich die Walsh-Orbitale im Cyclopropylteil unserer tricyclischen Methylenverbindungen energetisch abzusenken (siehe Kap. V.), wären prinzipiell auch Chlor oder Brom geeignete Substituenten an C-3. Sicherlich wäre jedoch eine Verbindung wie 42a bei

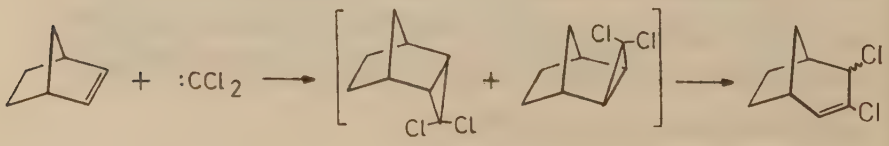


42

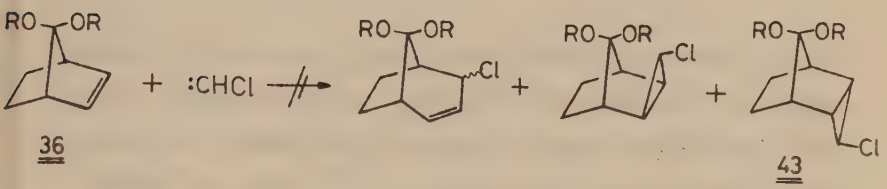
a) X = Y = Cl, Br

b) X = H; Y = Cl, Br

Raumtemperatur nicht stabil. An einer ganzen Reihe von Beispielen konnte nämlich gezeigt werden, daß Verbindungen dieses Typs unter Wanderung des endo-ständigen Halogenatoms umlagern [49,50]), z.B.:



Von einer Verbindung 42b mit endo-ständigem Proton an C-3 sollte jedoch eine sehr viel größere Stabilität zu erwarten sein. In der Hoffnung, unter den möglichen Monochlorcarbenaddukten an 7,7-Dimethoxynorbornen (36) auch die gewünschte Verbindung 43 vorzufinden, wurde 36 nach Closs [51]) mit Methy-

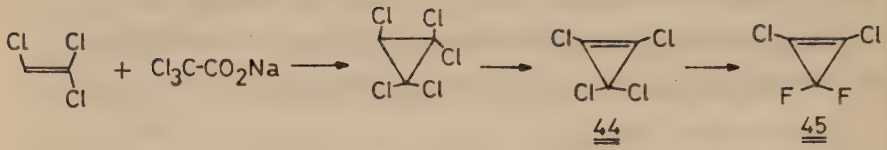


lenchlorid und Methyllithium umgesetzt. Es konnte jedoch keinerlei Carbenaddition beobachtet werden.

Da sich also unser ursprüngliches Konzept, eine Verbindung des Typs 38 oder 42 durch Carbenaddition zu erhalten, nicht verwirklichen ließ, faßten wir eine prinzipiell andere Methode ins Auge, nämlich die Diels-Alder-Reaktion von 3,3-difluorsubstituierten Cyclopropenen mit einem geeigneten Cyclopentadienderivat.

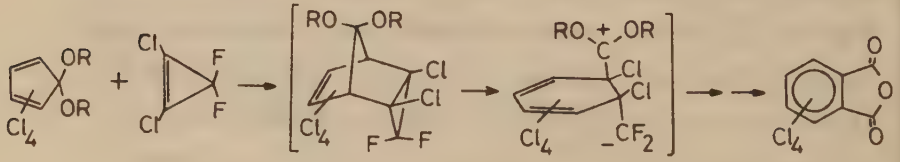
Von 1,2-Dichloro-3,3-difluorocyclopropen (45)ist bekannt, daß es genügend reaktiv ist, um z.B. mit Furan oder mit Butadien Diels-Alder-Addukte zu bilden [50]). Entsprechend der Reaktionsfolge in Schema 4 ist 4 leicht in großen Mengen zugänglich [50]): Aus Trichlorethylen und Natriumtrichloracetat wurde durch Erhitzen das Dichlorcarbenaddukt erhalten, das sich mit wäßriger Kalilauge leicht zum Tetrachlorocyclopropen (44) dehydrochlorieren ließ. Kochen über Antimontri-

Schema 4



44 45

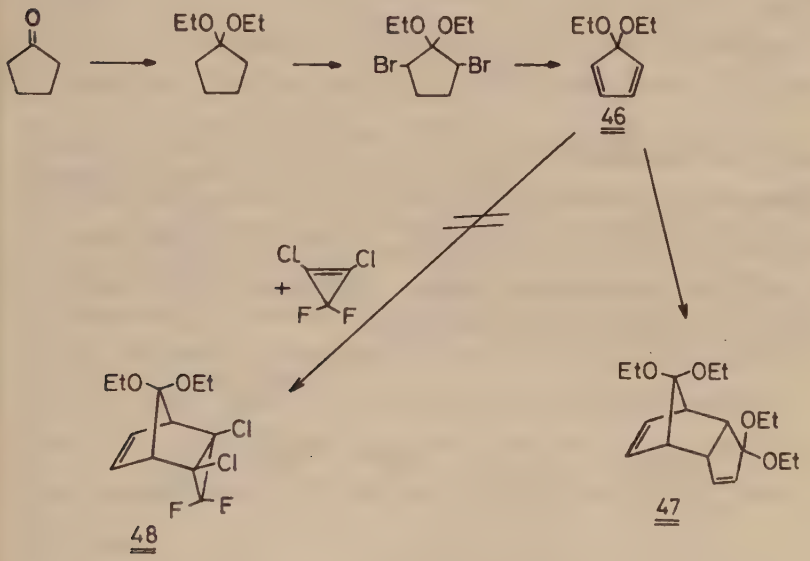
fluorid lieferte in hohen Ausbeuten 45, das mit 1,1-Dimethoxy-2,3,4,5-tetrachloro-cyclopentadien bei 90-110°C zwar in einer Diels-Alder-Reaktion reagiert; das Addukt ist jedoch unter diesen Reaktionsbedingungen nicht stabil und lagert vermutlich über eine zwitterionische Zwischenstufe schließlich zu Tetrachlorophthalsäureanhydrid um [50]:



Unsere Hoffnung bestand nun darin, daß unter Verwendung einer reaktiveren Dienkomponente unter wesentlich milderen Reaktionsbedingungen ein eventuell gebildetes Diels-Alder-Addukt stabil sein würde. Dazu bot sich eine Umsetzung mit dem erheblich elektronenreicheren 5,5-Diethoxycyclopentadien (46) an, von dem bekannt ist, daß es auch mit elektronenarmen En-Komponenten sehr rasch reagiert [52], und das in präparativ

nutzbaren Mengen, ausgehend von Cyclopentanon, leicht erhältlich ist:

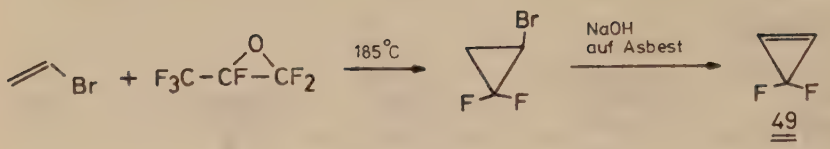
Schema 6



Bei der Umsetzung des Cyclopropens 45 mit dem Cyclopentadien 46 mußte jedoch festgestellt werden, daß die Dimerisierung von 46 zu 47 so rasch erfolgte, daß sich kein Produkt 48 bildete.

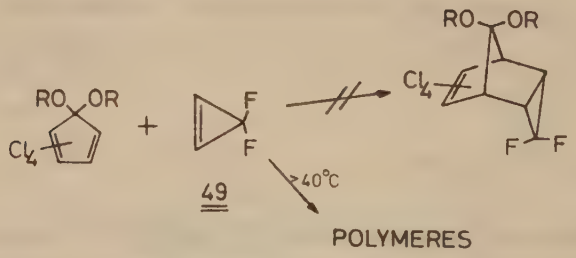
Reines 3,3-Difluorcyclopropen (49) ist von N.C.Craig et al. entsprechend der Reaktionsfolge in Schema 5 synthetisiert worden, jedoch galt das Interesse bisher lediglich den spektroskopischen Daten dieses Moleküls, so daß noch keinerlei Erfahrung in bezug auf das chemische Verhalten der Verbindung, insbesondere bei Diels-Alder-Reaktionen, vorlag. Wir stell-

Schema 5

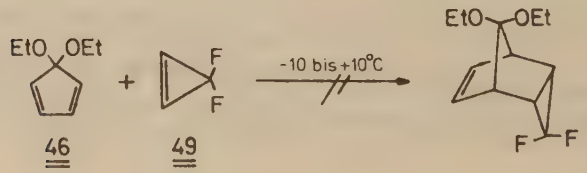


49

ten 4 auf dem genannten Wege dar [54]), konnten bei der Umsetzung mit 1,1-Dimethoxy-tetrachlorocyclopentadien jedoch kein Diels-Alder-Addukt erhalten, da das Cyclopropen schon bei 40°C zu polymerisieren begann, unterhalb dieser Temperatur jedoch keine Reaktion eintrat.



Der Einsatz von 5,5-Diethoxycyclopentadien (46) als Dienkomponente führte ebenfalls nicht zum gewünschten Diels-Alder-Produkt, bei -10° bis +10°C verlief die Dimerisierung zu 47 offensichtlich wesentlich rascher als die Addition an 49.

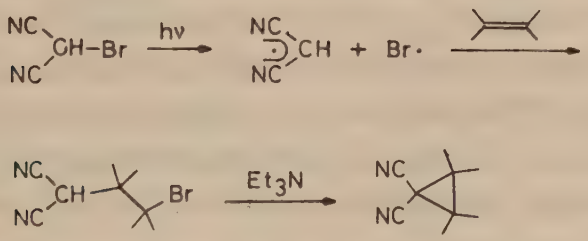


VI.6. Versuche zur Darstellung von 3,3-Dicyano-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (51) und ähnlichen Substanzen

Ähnlich wie Halogensubstituenten sollten auch Cyanogruppen in Position 3 am Tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-Gerüst aufgrund ihres elektronenziehenden Effekts in der Lage sein, die Energie der Walsh-Orbitale abzusenken.

Eine präparativ sehr einfache Methode zur Darstellung von 1,1-Dicyanocyclopropanen [55]) besteht in der Umsetzung von Brommalonsäuredinitril mit Olefinen unter UV-Bestrahlung, wobei zunächst das Brommalonsäuredinitril in Radikale gespalten wird, die dann in einer Radikal-Kettenreaktion an die Doppelbindung des Alkens addieren. Die anschließende Deprotonierung mit Triethylamin führt unter Eliminierung

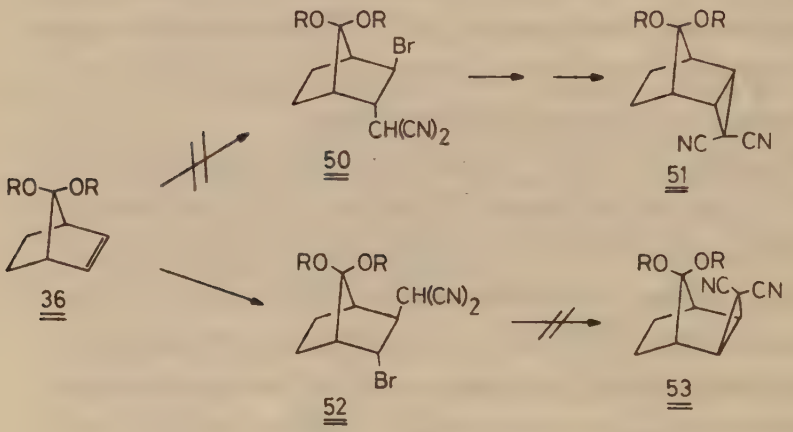
Schema 7



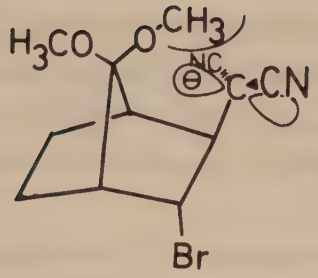
des γ-ständigen Bromatoms in sehr hohen Ausbeuten zum Ringschluß.

Als wir diese Reaktion mit 7,7-Dimethoxynorbornen (36) durchführten, erhielten wir jedoch nicht, wie wir gehofft hatten,

das Additionsprodukt 50, sondern in hohen Ausbeuten ausschließlich die isomere Verbindung 52, wie eine eingehende Analyse der NMR-Daten zeigte.

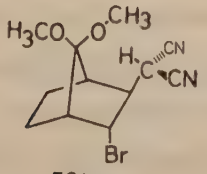


Aus der Größe der Kopplungskonstanten (J_{H1-H2} = 4,4 Hz; J_{H2-H3} = 4,8 Hz; J_{H3-H4} = 0,0 Hz) geht nämlich hervor [37], daß die $CH(CN)_2$-Gruppe exo-ständig, das Brom hingegen endoständig ist. Das reaktivere der beiden Radikale, das Dicyanomethylradikal, hat sich also ausschließlich von der sterisch weniger behinderten exo-Seite her an das Olefin addiert. Obwohl das Bromatom auf der zur Eliminierung günstigen endo-Seite sitzt, war es nicht möglich, durch Deprotonierung in α-Stellung zur Cyclopropylverbindung 53 zu gelangen. Die Ursache dazu läßt sich leicht demonstrieren: Um den Dreiring zu schließen, müßte sich die $C(CN)_2$-Gruppe im Anion 52a drehen, damit eine Orbitalüberlappung überhaupt

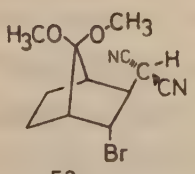


52a

zustande kommen könnte. Dem wirkt aber eine starke Abstoßung zwischen der syn-ständigen Methoxy-gruppe an C-7 und einer Cyanogruppe entgegen. Wir fanden einen weiteren Hinweis auf diese behinderte Rotation in folgender Beobachtung: Bei der Behandlung von 52 mit Base und anschließender Protonierung erhielten wir eine Substanz, dessen NMR-Spektrum sich nur in einem Detail von dem des AGM unterschied: Neben dem Dublett, das vom C-8-H herrührt, ist ein zweites Dublett mit der gleichen Kopplungskonstanten erschienen. Aus dem Integral geht hervor, daß die Summe beider Signale der relativen Intensität eines Protons entspricht. Wir vermuten, daß die beiden Signale den Konformeren 52b und 52c



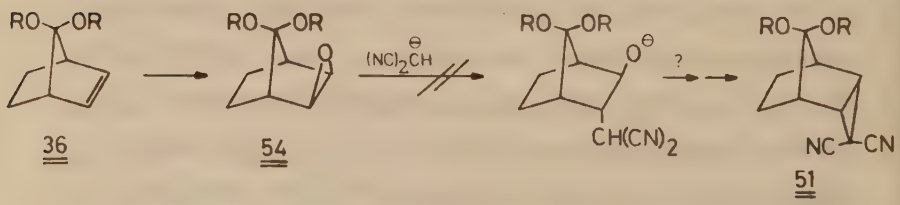
52b



52c

zuzuordnen sind, deren Drehbarkeit um die Achse C-3/C-8 demzufolge bei RT behindert wäre. Die Bildung von 52c wäre plausibel durch die Protonierung des Anions 52a von der sterisch weniger gehinderten Seite her zu erklären. Demnach haben wir es hier mit einem der sehr seltenen Fälle von behinderter Rotation [56]) in einem tetrasubstituierten Ethan zu tun.

Da die exo-Seite der Doppelbindung im 7,7-Diemethoxynorbornen für einen elektrophilen Angriff offensichtlich sehr viel leichter zugänglich ist, wurde nun versucht, die Dicyanomethylgruppe über einen Umweg in endo-Position einzuführen. Dazu wurde das 7,7-Dimethoxynorbornen (36)zunächst epoxidiert, was erwartungsgemäß [57]) zum exo-Epoxid 54 führte.

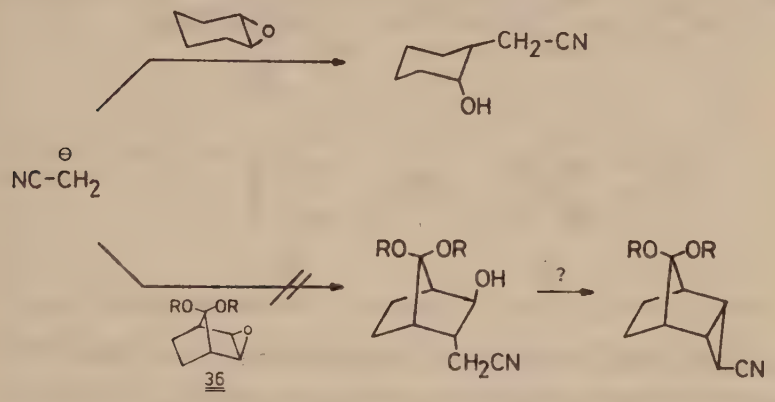


36 54 51

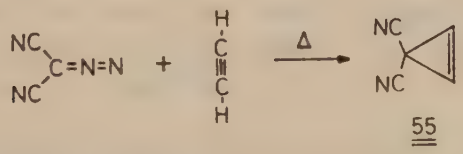
Mit dem Malondinitril-Anion wurde nun versucht, den Oxiranring von der endo-Seite her nucleophil zu öffnen [58]), um so über mehrere weitere Schritte zum 3,3-Dicyano-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan-Derivat 51 zu gelangen. Wir mußten diesen Plan jedoch aufgeben, als wir feststellten, daß sich die nucleophile Epoxidringöffnung nicht durchführen ließ.

Auch das sterisch wesentlich weniger anspruchsvolle Anion des Acetonitrils, mit dem es z.B. gelang, Cyclohexenoxid in 2-Cyanomethylcyclohexanol zu überführen [54]), reagierte nicht

mit Epoxid 54, was sich nur durch die hohe sterische Hinderung der endo-Seite im Norbornanmolekül erklären läßt.



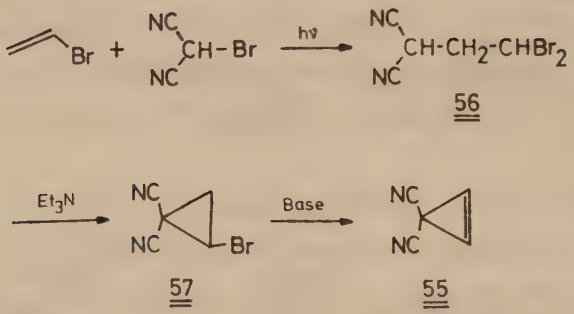
Eine letzte Möglichkeit zur Einführung von Cyanogruppen in Position 3 unseres tricyclischen Molekülgerüstes sahen wir in der Umsetzung eines geeigneten Cyclopentadiens mit 3,3-Dicyanocyclopropen (55). Die einzige bisher bekannte Darstellung dieser Verbindung geschieht durch Addition von Dicyanocarben an Acetylen [60]:



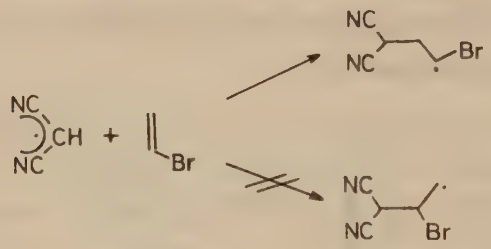
Der große präparative Aufwand und die äußerst schlechte Ausbeute (< 10 %) bei dieser Reaktion veranlaßten uns, einen besseren Zugang zum 3,3-Dicyanocyclopropen zu suchen. Unser Syn-

theseplan sah wie folgt aus:

Schema 8

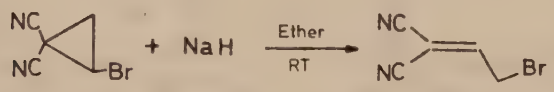


Die radikalische Addition von Brommalondinitril an Vinylbromid [55]) lieferte uns in guten Ausbeuten tatsächlich ausschließlich das "richtige" Isomere 56, da im ersten Schritt der Reaktion das reaktivere Dicyanomethylradikal in der Weise an die Doppelbindung des Vinylbromid addiert, daß das stabilere Radikal entsteht:



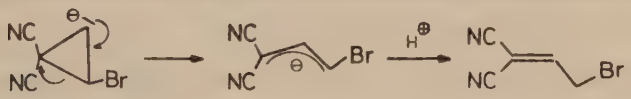
Während der nächste Schritt, die Eliminierung von HBr unter Bildung des 1-Bromo-2,2-dicyanocyclopropans 57, keinerlei Komplikationen mit sich brachte, gelang es uns nicht, durch nochmalige Eliminierung von HBr zum gewünschten 3,3-Dicyanocyclopropen (55)zu kommen. Während verschiedene Stickstoffbasen überhaupt keine Umsetzung des Substrats bewirkten,

führte die Verwendung von Kalium-tert.butylat zu vollständiger Verharzung. Wurde die Substanz mit Natriumhydrid in Ether gerührt, so führte dies innerhalb kurzer Zeit zu vollständiger Isomerisierung zum 3-Bromo-1,1-dicyanopropen (58):



57 58

Dieses Versuchsergebnis ließ den Schluß zu, daß sich das durch Deprotonierung gebildete Anion 57a nicht durch Austritt eines Bromidions sondern durch Ringöffnung stabilisiert:



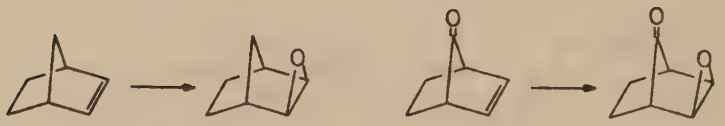
57a

Da es demzufolge sehr unwahrscheinlich wird, mittels einer Base durch HBr-Eliminierung zum 3,3-Dicyanocyclopropen zu gelangen, gaben wir weitere Versuche in dieser Richtung auf.

VI.7. Versuche zur Darstellung von endo-2,3-Epoxy-7-methylennorbornan (25f)

Bei der Epoxidierung von Norbornen [61]) und Norbornen-7-on[57]) werden, unabhängig vom verwendeten Epoxidierungsreagenz, aus-

schließlich die exo-Epoxide erhalten. Die exo-Seite der Doppelbindung ist also für den elektrophilen Angriff viel leichter zugänglich, wie auch anhand von Molekülmodellen veranschaulicht werden kann. Daß bei der Richtung der Ep-



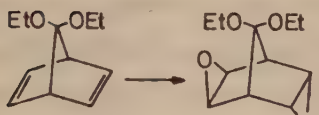
oxidierung jedoch nicht ausschließlich sterische Faktoren von Bedeutung sein können, zeigt die Umsetzung von 7-tert.-Butoxy-norbornadien (59) mit Peressigsäure [62], bei der das syn-exo-Epoxid 60 erhalten wurde, obwohl ganz sicherlich die anti-Doppelbindung räumlich weniger stark abgeschirmt ist.

59 60

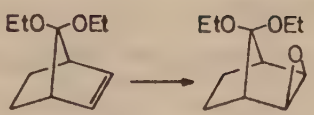
Die Ursache für dieses unerwartete Ergebnis ist möglicherweise in den freien Elektronenpaaren am Ether-Sauerstoff zu suchen, die eventuell zu einer koordinativen Bindung an das angreifende Persäuremolekül führen könnten, was eine Fixierung auf der syn-Seite zur Folge hätte, wo dann schließlich die Oxidationder Doppelbindung stattfindet.

Die zweifache Epoxidierung von 7,7-Diethoxynorbornadien (61)

liefert das endo-exo-Diepoxid 62 [63]:

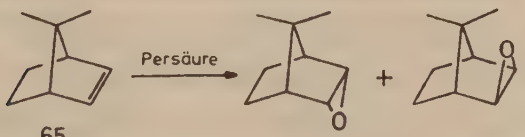


61 62



63 64

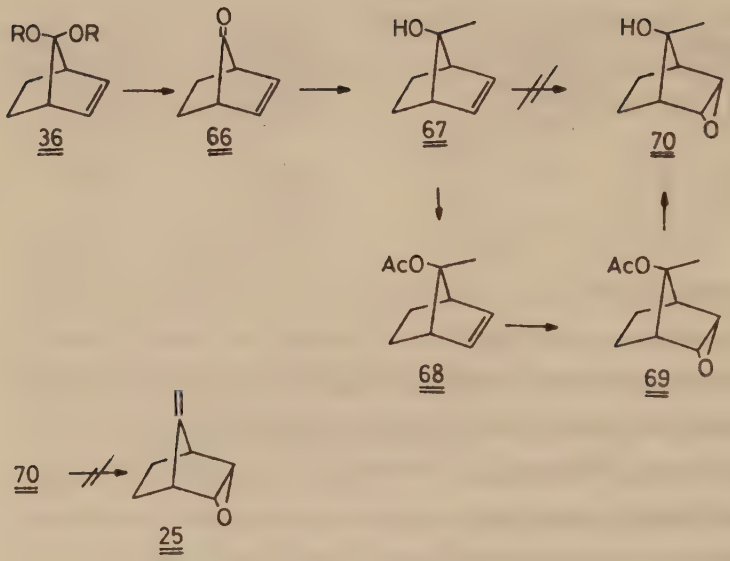
Daß dabei zuerst die exo-Seite und erst im zweiten Schritt die endo-Seite epoxidiert wird, konnten wir durch Epoxidierung von 7,7-Diethoxynorbornen (63) belegen, bei der wir ausschließlich die exo-Verbindung 64 erhielten.
Erst wenn die "Oberseite" der Doppelbindung im Norbornenmolekül durch einen unpolaren Molekülteil abgeschirmt und damit schwerer zugänglich wird, findet der elektrophile Angriff im wesentlichen von der "Unterseite" her statt, wie z.B. beim 7,7-Dimethylnorbornen (65), das endo- und exo-Epoxid im Verhältnis 9:1 liefert [64]:



65 9 : 1

Diese Erkenntnis legte für uns den Weg fest, auf dem wir zum endo-Epoxid 25 gelangen könnten (siehe Schema 9).

Schema 9



Aus dem Ketal 36 (siehe Schema 2) gewann man durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure [65]) das Norbornen-7-on (66), das durch Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid ausschließlich zum anti-7-Hydroxy-7-methylnorbornen (67) führte [66]). Aus noch ungeklärter Ursache ließ sich dieser Alkohol auch mit großem Überschuß an Persäure nicht epoxidieren. Erst der Umweg über das Acetat 68 machte eine Epoxidierung möglich: Unter Einsatz von 3-4facher molarer Menge mCPBA erhielten wir in guter Ausbeute Verbindung 69. Daß es sich bei 69 um das endo-ständige Epoxid handelt, wird durch die ^{1}H-NMR-spektroskopischen Daten belegt, die die für endo-Epoxid-Protonen typische chemische Verschiebung von 3,45 ppm aufweisen (exo-Epoxid: < 2,9 ppm) [64]). Außerdem koppeln die

Protonen an C-2 mit denen an C-1 mit einer Kopplungskonstante von $J \approx 3{,}5$ Hz, was charakteristisch für exo-ständige Protonen am Norbornangerüst ist [37]. 69 erwies sich als außergewöhnlich instabil. Schon Erwärmen auf ca. 80°C führte alsbald zu völliger Zerstörung des Materials, auch ließ es sich nicht gaschromatographisch reinigen. Durch Verseifung mit Kaliumcarbonat in Methanol konnten wir daraus in hoher Ausbeute den thermisch wesentlich stabileren Alkohol 70 gewinnen.

Unser Syntheseplan sah nun vor, diesen Alkohol entweder direkt in das Olefin 25 zu überführen, oder ihn aber, falls dies nicht gelingen sollte, in geeigneter Weise so zu derivatisieren, daß anschließend eine Eliminierung unter Ausbildung der semicyclischen Doppelbindung möglich sein sollte.

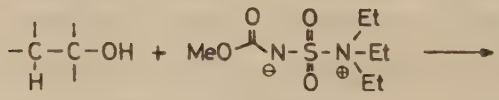
a) Zunächst erprobten wir eine Methode, die bei einer ganzen Reihe von sekundären und tertiären Alkoholen in guten Ausbeuten direkt zum Olefin geführt hat, nämlich einfaches Erwärmen der Probe in Hexamethyl-phosphorsäuretriamid [67] auf ca. 220°C. Dabei soll der Alkohol im ersten Schritt in ein Phosphorsäurederivat überführt werden, das dann in einer E2-Reaktion zum Olefin eliminiert. Wir führten diese Reaktion in einem abgeschmolzenen NMR-Meßröhrchen durch, so daß wir den Verlauf der Reaktion direkt verfolgen konnten. Dabei mußten wir feststellen, daß bei ca. 200°C die Resonanzsignale des Ausgangsmaterials allmählich verschwanden, daß aber im Absorptionsbereich olefinischer Protonen kein Signal entstand, wie wir es erwarten mußten, wenn das Olefin 25f

gebildet worden wäre. Die Reaktion führte also entweder von vornherein nicht zum gewünschten Produkt, oder aber das entstehende Olefin war unter den drastischen Reaktionsbedingungen nicht stabil und ging Folgereaktionen ein.

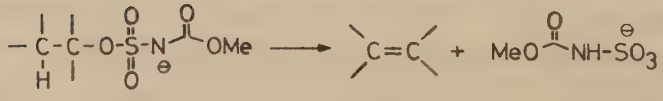
b) Ebenso erfolglos blieb ein weiterer Eliminierungsversuch, bei dem wir den Alkohol 70 zusammen mit Hexadeutero-dimethylsulfoxid in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr auf 185°C erwärmten [68]. Auch hier trat im Verlauf von wenigen Stunden vollständige Zerstörung des Materials ein, ohne daß wir eine Olefinbildung beobachten konnten.

c) Die Umsetzung des Alkohols 70 mit Phosphoroxychlorid und Pyridin, in vielen Fällen ein geeignetes Mittel zur Olefinierung von Alkoholen [69], führte hier zur vollständigen Zerstörung des Materials.

d) Von E.M.Burgess [70] ist eine Methode zur Dehydratisierung von tertiären und sekundären Alkoholen entwickelt worden, bei der die Alkohole mit Methoxycarbonylimidosulfonyl-triethylammonium-betain (72) zur Reaktion gebracht werden:

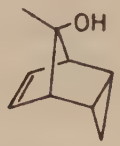


72

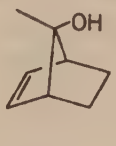


73

Die daraus resultierenden Triethylammonium-N-carbomethoxy-sulfamate (73) zerfallen beim Erwärmen auf 30-80°C in einer thermischen cis-Eliminierung unter Bildung von Olefinen. Die Umsetzung des Alkohls 70 mit diesem Reagenz in Acetonitril und anschließendes Erwärmen auf 50°C führte jedoch zur vollständigen Zersetzung des Materials, wie analog von H.Kurz [71]) bei Dehydratisierungsversuchen der recht ähnlichen Alkohole 74 und 67 gefunden wurde.

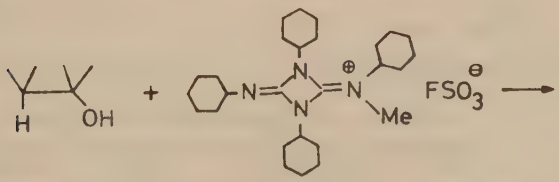


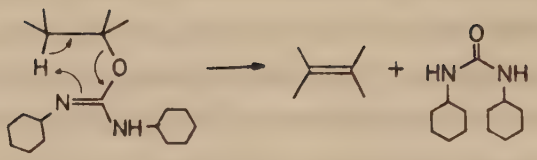
74



67

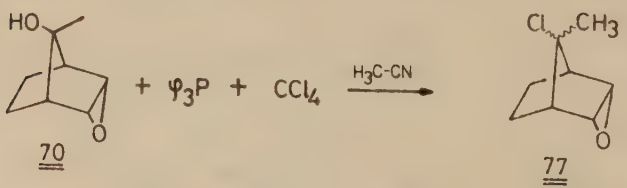
e) Als sehr wirksame Reagenzien zur Dehydratisierung sekundärer Alkohole haben sich Carbodiimidium-Salze wie z.B. das Fluorsulfonat 75 erwiesen [72]), die mit den Alkoholen dabei zunächst zu Isoharnstoff-Derivaten 76 reagieren, die dann bei ca. 100°C unter Eliminierung substituierter Harnstoffe Olefine bilden:





Beim Erwärmen einer Lösung des Alkohols 70 mit 75 in Toluol im abgeschmolzenen NMR-Rohr war zwar das Verschwinden der Signale des Ausgangsmaterials zu beobachten, jedoch entstand dabei kein neues Signal im olefinischen Bereich, das auf die Bildung des Olefins 25 hingewiesen hätte.

f) Ebenfalls bei der Dehydratisierung sekundärer Alkohole hat sich ein Verfahren bewährt, bei dem der Alkohol, Triphenylphosphin und CCl_4 in Acetonitril unter Rückfluß gekocht werden [73]. Anstelle von Eliminierungsprodukt erhielten wir bei dieser Umsetzung das Substitutionsprodukt 77:

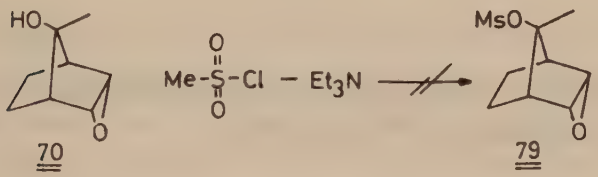


Zwar geben das ^{1}H-NMR-Spektrum und der scharfe Schmelzpunkt von 77 den Hinweis, daß es sich wahrscheinlich um eine einheitliche Substanz und nicht um ein Gemisch der syn- und anti-Isomeren handelt, jedoch ist unklar, ob die Substitution

unter Inversion oder unter Retention verlaufen ist. Die geringe Ausbeute von 11.9 % legt die Vermutung nahe, daß ein Teil des Reaktionsgutes möglicherweise unter Öffnung des Epoxidringes verharzt ist.

g) Beide Versuche, den Alkohol 70 entweder in das Bromid oder das Jodid mit Hilfe des Phosphoniumsalzes 78 zu überführen [74]), schlugen fehl; es konnte in keinem Fall ein definiertes Produkt isoliert werden.

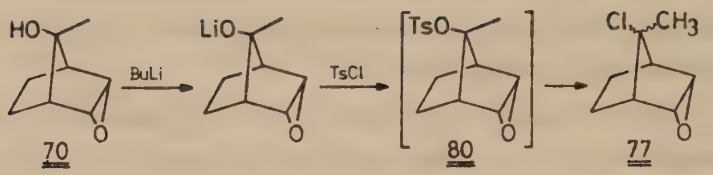
h) Mit dem Ziel, die Alkoholfunktion in 70 in eine zur Eliminierung geeignete Abgangsgruppe umzuwandeln, wurde versucht, über das bei dieser Reaktion intermediär entstehende Sulfen das Methylsulfonat 79 darzustellen [75]):



70 79

Neben geringen Mengen nicht identifizierter Produkte wurde nach dieser Reaktion das meiste des Ausgangsmaterials zurückgewonnen.

i) Anders beim Versuch zur Darstellung des Tosylats 80: Nachdem wir zuerst den Alkohol mit n-Butyllithium in das Alkoholat überführt und anschließend Toluolsulfonylchlorid in THF zugegeben hatten [76]), konnten wir nach dem Aufarbeiten nicht etwa das Tosylat, sondern in 34 % Ausbeute ausschließlich das Substitutionsprodukt 77 isolieren:



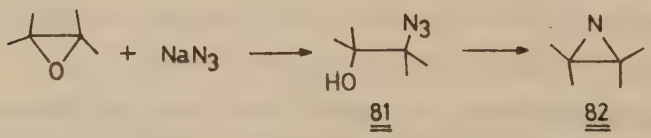
70 80 77

k) Das 7-Chloro-7-methyl-2,3-endo-epoxynorbornan (77) wurde zusammen mit DBU [77]) in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr erwärmt. Nachdem auch bei diesem Experiment keine Eliminierung, sondern schließlich Zerstörung des Reaktiongutes eintrat, wurden weitere Versuche, das Olefin 25 zu erhalten, aufgegeben.

VI.8. Versuche zur Darstellung von 3-Aza-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (84)

Eine Methode zur Darstellung von Aziridinen besteht in einer zweistufigen Umwandlung von Epoxiden [78]):

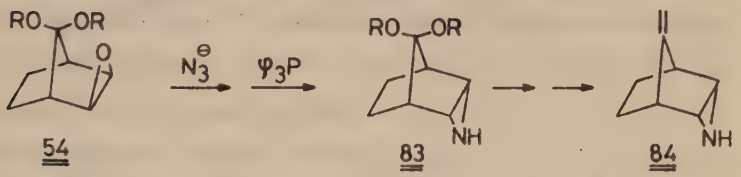
Schema 10



81 82

Dabei wird der Oxiran-Ring im ersten Schritt unter Konfigu-

rationsumkehr nucleophil mit dem Acid-Ion geöffnet. Man erhält so das β-Hydroyazid 81, das nun mit Triphenylphosphin umgesetzt wird, was unter Austritt von Triphenylphosphinoxid und Stickstoff schließlich zum Aziridin 82 führt. Dieses Reaktionsschema, angewendet auf das exo-Epoxid 54, würde zum endo-Aziridin 82 führen, das sich möglicherweise in die Methylenverbindung 84 umwandeln ließe:



54 83 84

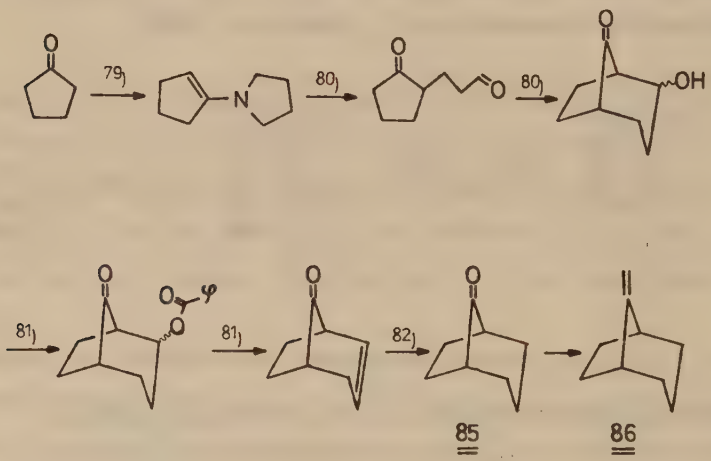
Wir versuchten unter verschiedenen Bedingungen, die nucleophile Öffnung des Oxiranringes zu erreichen, mußten jedoch stets feststellen, daß zwischen Epoxid und Azid-Ion keinerlei Reaktion eintrat, was nur durch die starke sterische Abschirmung der endo-Seite von 54 zu erklären ist (siehe auch Kap. VI.6.,S. 30,31).

VI.9. Darstellung von 8-Methylen-bicyclo[3.2.1]octan (86)

Um bei unseren Versuchen, die Wechselwirkungen zwischen Walsh-Orbitalen und semicyclischen Doppelbindungen nachzuweisen, die beobachteten Effekte wirklich auf elektronische Ursachen zurückführen zu können, wäre ein Vergleich mit einer Methylenverbindung sinnvoll, bei der mit Sicherheit eine Wechselwirkung dieser Art nicht stattfinden kann. Dazu

schien uns Verbindung 86 geeignet. Schema 11 zeigt einen der bekannten Synthesewege zum Bicyclo[3.2.1]octan-8-on (85), aus dem wir durch Wittig-Reaktion das 8-Methylen-bicyclo-[3.2.1]octan (86) darstellten.

Schema 11



VII. Elektrophile Additionen an die semicyclische Doppelbindung der zu untersuchenden Methylenpolycyclen

VII.1. Allgemeines

Um die Auswirkung einer vermuteten Orbital-Distortion (siehe Kap. IV) an den Doppelbindungen der verschiedenen zu untersuchenden Methylenpolycyclen mittels elektrophiler Additionen an diese Doppelbindungen chemisch nachweisen zu können, ist es notwendig, solche Reagenzien zu finden, die den folgenden Anforderungen genügen:

a) Die Reagenzien sollten ausschließlich mit der semicyclischen Doppelbindung reagieren.

b) Da das syn/anti-Verhältnis der bei der Reaktion entstehenden Produkte das syn/anti-Verhältnis der erfolgreichen elektrophilen Angriffe des Reagens auf die semicyclische Doppelbindung widerspiegeln soll, sollte dieser Angriff der produktbestimmende Schritt der Reaktion sein.

c) Die Reaktion sollte irreversibel, die Additionsprodukte sollten auch unter den Bedingungen der Produktaufarbeitung und -analyse stabil sein. Folgereaktionen, die das Produktverhältnis verändern könnten, dürfen nicht stattfinden.

d) Die Selektivität der Reagenzien sollte groß genug sein, um auf Unterschiede beider Seiten der semicyclischen Doppelbindung zu reagieren. (Zwei Deutungsversuche zur Veranschaulichung dieses Phänomens: a) Die Angriffe auf beide Seiten der Doppelbindung sind gleich häufig, jedoch führen sie auf der Seite mit den größeren Koeffizienten

des HOMO öfter zur Reaktion, sind also häufiger "erfolgreich"; oder b) Die elektrophilen Angriffe finden häufiger auf der Seite mit den größeren Koeffizienten im HOMO der Doppelbindung statt.)

e) Die Struktur der entstehenden isomeren Additionsprodukte muß anhand der physikalischen (spektroskopischen) Daten eindeutig zuzuordnen sein. Die einzelnen Argumente zur Strukturzuordnung sind in Kap. VIII ausführlich dargelegt.

f) Das Mengenverhältnis der entstehenden isomeren Additionsprodukte muß bestimmbar sein. Da zu erwarten ist, daß sich diese Produkte wegen ihrer großen Ähnlichkeit nur in Ausnahmefällen präparativ trennen lassen, sollen spektroskopische und chromatographische Methoden zur Bestimmung der relativen Mengen im Produktionsgemisch herangezogen werden. Dazu bieten sich insbesondere die NMR-Spektroskopie und die analytische Gaschromatographie an.

Im folgenden werden die Umsetzungen der Methylenpolycyclen mit einer Reihe von elektrophilen Reagenzien beschrieben, von denen bekannt ist, daß sie die Anforderungen unter den Punkten a) und b) erfüllen. Orientierende Versuche zur Ermittlung geeigneter Reaktionsbedingungen wurden verschiedentlich mit Methylencyclohexan und Methylennorbornan (11) durchgeführt.

VII.2. Beschreibung der Additionsversuche

Die Versuche zur Addition elektrophiler Reagenzien an die

semicyclischen Doppelbindungen der Methylenpolycyclen wurden in zwei Gruppen unterteilt:

a) Versuche die keine Additionsprodukte erbrachten (VII.2.1. bis VII.2.7.). Trat bei der Umsetzung mit einer der Methylenverbindungen (meistens wurde als erstes 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)eingesetzt) keine Reaktion ein, so wurde darauf verzichtet, das gleiche Experiment mit einem anderen Substrat durchzuführen, da angenommen werden kann, daß auch in diesem Fall keine Reaktion eintreten würde.

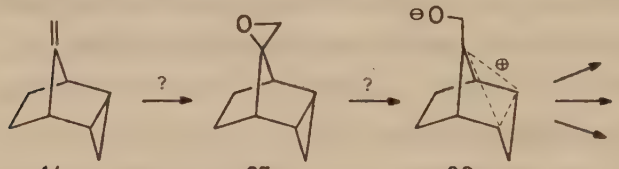
b) Versuche, die eine Auswertung im Sinne unserer Fragestellung zuließen (VII.2.8. bis VII.2.11.).

VII.2.1. Versuche zur Epoxidierung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

Der streng stereospezifische Verlauf der Epoxidierung von Olefinen mit Persäuren und die Tatsache, daß diese Reaktion auch in unpolaren Lösungsmitteln abläuft, legen die Annahme nahe, daß die Reaktion nicht über eine ionische Zwischenstufe abläuft, sondern daß es sich um eine elektrocyclische Reaktion handelt, für deren Verlauf verschiedene Mechanismen diskutiert werden [83].

Auch unter Anwendung verschiedener Reaktionbedingungen [84] gelang es uns nicht, das Olefin 14 zu epoxidieren; stets wurde als Reaktionsprodukt eine zähe, teerartige Masse isoliert, deren ^{1}H-NMR-Spektrum eine Vielzahl unerwarteter Signale aufwies, jedoch den Schluß zuließ, daß kein Epoxid vorlag. Eine denkbare Erklärung für diesen unerwünschten

Reaktionsverlauf gründet sich auf die äußerst starke anchimere Wechselwirkung der Cyclopropanelektronen mit den Orbitalen an C-8 (siehe Kap. II.3.), die bei einem möglicherweise entstehenden Epoxid 87 eine Ringöffnung zum stabilisierten Zwitterion 88 bewirken könnte, was dann zu einer Reihe von Folgereaktionen (z.B. Polymerisation) führen könnte:



14 87 88

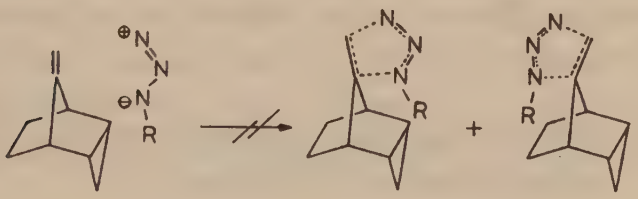
Andere Methoden zur Epoxidierung, bei denen anstelle der Persäure tert-Buthylhydroperoxid unter Zusatz von Vanadinylacetylacetonat oder Molybdänhexacarbonyl als Katalysator verwendet werden [85], blieben ebenfalls erfolglos; es fand keine Reaktion mit der Methylenverbindung 14 statt.

VII.2.2. Versuche zur Addition von Arylaziden an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

Organische Azide sind in der Lage, mit Olefinen in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition zu 1,2,3-Δ^2-Triazolinen (89) zu reagieren [86]:

89

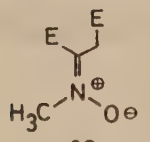
Versuche, Phenylazid und das noch elektrophilere p-Nitrophenylazid [87]) an die Methylenverbindung 14 zu addieren, führten zu keinerlei Umsetzung. Dies ist nur zu verstehen, wenn man in Betracht zieht, daß die Addition aufgrund der Polaritäten beider Reaktanden (siehe Kap. III., S. 10) Übergangszustände durchlaufen müßte, die aus sterischen Gründen sehr energiereich wären:



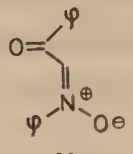
VII.2.3. Versuche zur Addition von Nitronen an 8-Methylen-endo tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

Ebenfalls zum Reaktionstyp der 1,3-dipolaren Cycloaddition gehören die Reaktionen von Olefinen mit Nitronen, die zu Isoxazolidinen führen [88,89,86 bc]):

Wir synthetisierten die stark elektrophilen Nitrone 90 [89 a)] und 91 [88 e)] und versuchten, sie mit der Methylenverbindung 14 zur Reaktion zu bringen, mußten jedoch in beiden Fällen feststellen, daß keinerlei Umsetzung eintrat.



90



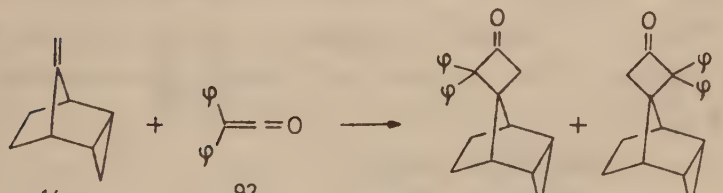
91

VII.2.4. Versuche zur Addition von Ketenen an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

Ketene sind in der Lage, an nicht zu elektronenarme olefinische Doppelbindungen im Sinne einer thermisch erlaubten $[\pi^2_s + \pi^2_a]$-Cycloaddition unter Bildung von Cyclobutanonderivaten zu addieren [90]:

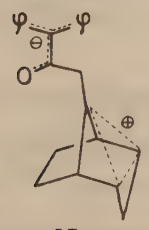
Dieses mechanistische Konzept gilt jedoch nicht unbestritten für alle Olefine und Ketene, denn es gibt eine Reihe von Hinweisen, die in bestimmten Fällen den Reaktionsverlauf über eine zwitterionische Zwischenstufe nahelegen. Die starke Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwin-

digkeit und unterschiedliche Produktverteilung bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel sprechen dafür, daß z.B. bei der Addition von Diphenylketen (92) an Enamine [91], Inamine [92], Inether [93] und 1,1-Diarylethylene [94] eine zwitterionische Zwischenstufe durchlaufen wird. Dies ist also offensichtlich immer dann möglich, wenn die im Zwitterion getrennten Ladungen besonders stark delokalisiert sind. Bei der Addition von Diphenylketen an 14 fanden wir ebenfalls eine starke Lösungsmittelabhängigkeit des Reaktionsverlaufs: Während in Benzol nur eines der beiden isomeren Additionsprodukte 93 und 94 entstand [95], erhielten wir bei Verwendung von Acetonitril beide Isomere im Verhältnis 1:3.



14 92 93 94

Dieser Befund könnte dahingehend interpretiert werden, daß bei der Reaktion intermediär das Zwitterion 95 auftritt,

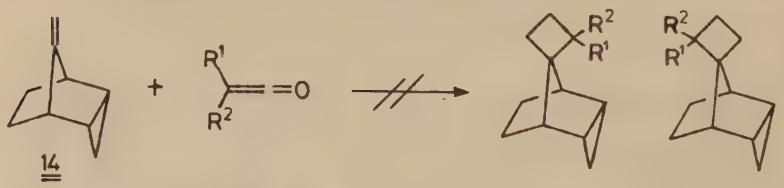


95

das wegen der homokonjugativen Ladungsdelokalisierung über die Walsh-Orbitale des Cyclopropanteils besonders gut stabilisiert sein sollte (vgl.Kap. II.3. und VII.2.1.). Ein solcher Reaktionsverlauf würde jedoch nicht die Bedingungen erfüllen, die wir im Rahmen unserer Un-

tersuchung an die Additionsreaktionen der Methylenpolycyclen stellen müssen (Kap. VII.1.).

Aus diesem Grunde versuchten wir nun, solche Ketene für unsere Additionsreaktionen einzusetzen, bei denen das Auftreten einer zwitterionischen Zwischenstufe analog zu 95 nicht in so hohem Maße begünstigt sein sollte. Bei den Versuchen, 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit Dimethylketen (96), Monochlorketen (97) und Dichlorketen (98)[96]) umzusetzen, mußten wir jedoch in allen drei Fällen feststellen, daß die Dimerisierung der Ketene rascher verläuft als die Addition an die semicyclische Doppelbindung:



14

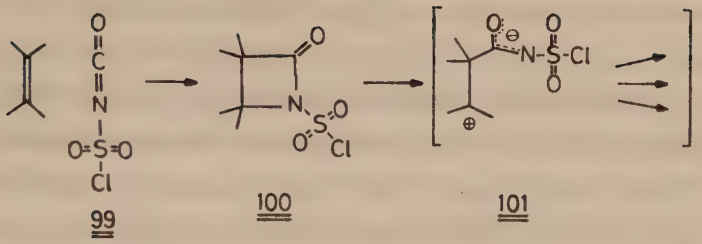
(96) $R^1 = R^2 = CH_3$

(97) $R^1 = H$; $R^2 = Cl$

(98) $R^1 = R^2 = Cl$

VII.2.5. Addition von N-Carbonyl-sulfamissäurechlorid (99) an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

N-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid (Chlorsulfonylisocyanat, CSI) (99) ist eine sehr reaktive Verbindung, die mit Olefinen in einer normalerweise cis-stereospezifischen Weise [97]) zu Lactamderivaten des Typs 100 reagiert. Aus diesem Grunde wird als Reaktionsmechanismus eine elektrocyclische $[\pi^2_s + \pi^2_a]$



99 100 101

-Addition angenommen. Für solche Fälle, bei denen die Substituenten R^3 und R^4 in der Lage sind, eine positive Ladung besonders gut zu stabilisieren, wird auch ein zweistufiger Additionsmechanismus diskutiert, bei dem das Zwitterion 101 als Zwischenstufe auftreten soll (analog zur Diphenylketen-Addition, siehe VII.2.4.) [98].

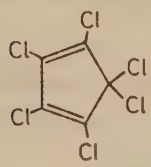
Während sich CSI (99) in hohen Ausbeuten sowohl an Methylenquadricyclan [99] und 7-Methylennorbornen [100] addieren ließ, erhielten wir bei verschiedenen Versuchen, die Addition an 14 vorzunehmen, stets polymere Produkte.

Da eine Beteiligung einer zwitterionischen Zwischenstufe analog zu 101 bei dieser Reaktion nicht auszuschließen ist, führten wir aus schon erläuterten Gründen keine weiteren Versuche zur Aufklärung dieses unerwarteten Reaktionsverlaufes durch.

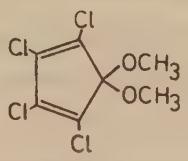
VII.2.6. Diels-Alder-Reaktionen mit 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

Diels-Alder-Reaktionen gehören zu den Grenzorbital-kontrollierten Cycloadditionen und verlaufen stets dann besonders rasch, wenn die beiden miteinander reagierenden π-Elektro-

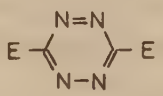
nensysteme sehr unterschiedlich elektronenreich sind [101]). Da unsere Methylenverbindung 14 als zweifach alkylsubstituiertes Olefin eine elektronenreiche Doppelbindung enthält, sollten elektronenarme Dien-Komponenten besonders gut geeignete Reaktionspartner sein. Wir wählten für solche Diels-Alder-Reaktionen mit sogn. "inversem Elektronenbedarf" als Dienkomponenten das Hexachlorocyclopentadien 102, das 1,1-Dimethoxy-tetrachloro-cyclopentadien 103 und den äußerst reaktiven 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäurediemethylester 104 [102]). Die Umsetzungen der Methylenverbindung 14 mit allen diesen drei Substraten erbrachten jedoch keinerlei Additionsprodukte. Als Ursache für das Ausbleiben jeglicher



102



103

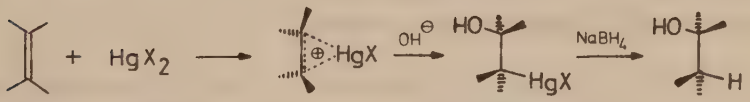


104

Reaktion kann nur die stark raumbeanspruchende Umgebung um die semicyclische Doppelbindung in 14 in Frage kommen; andernfalls sollte wenigstens das Tetrazinderivat 104, das sich aufgrund seiner hohen Reaktivität zum Titrieren von Olefinen eignet [102]), unter verschärften Versuchsbedingungen eine Reaktion mit 14 eingehen. Um zu prüfen, ob dabei nicht doch elektronische Wechselwirkungen zwischen Cyclopropanteil und der Doppelbindung in 14 eine Rolle spielen, wurde auch 7-Methylennorbornan (17) zusammen mit dem Tetrazin 104 in Tetrachlorkohlenstoff gekocht, aber auch hier fand keine Reaktion statt.

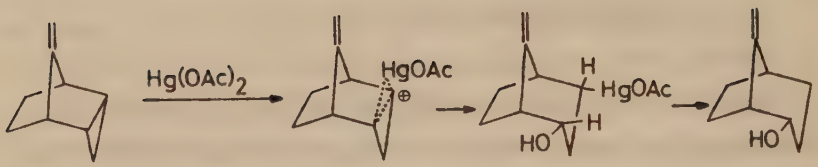
VII.2.7. Oximercurierung von 8-Methylen endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

Die Umsetzung von Olefinen mit Quecksilber(II)-Salzen in Gegenwart von Wasser als Nucleophil und die anschließende Reduktion der dabei entstehenden Organo-Quecksilber-Verbindungen 105 stellt eine wertvolle, präparativ einfache Methode zur Umwandlung von Alkenen in Alkohole dar [103]:



105

Obwohl bekannt ist, daß bei dieser Reaktionsfolge der erste Schritt, nämlich der elektrophile Angriff der Quecksilberverbindung an die C-C-Doppelbindung, schnell und reversibel erfolgt, während die sich anschließende nucleophile Substitution am Mercuronium-Ion geschwindigkeits- und produktbestimmend ist [103], führten wir diese Umsetzung mit der Methylenverbindung 14 durch. Bei Einsatz äquimolarer Mengen Olefin und Quecksilber(II)acetat stellten wir fest, daß nicht die semicyclische Doppelbindung in 14, sondern ausschließlich die Bindung zwischen C-2 und C-4 vom Quecksilber elektrophil angegriffen wurde, ein Reaktionstyp, der von C.H.De Puy et al. eingehend auf seinen stereochemischen Verlauf hin untersucht wurde.



106

Dieser Reaktionsverlauf, der schließlich nach Reduktion mit Natriumborhydrid zum Alkohol 106 führte, ließ sich nicht im Sinne unserer Fragestellung auswerten.

VII.2.8. Additionen von Carbenen an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

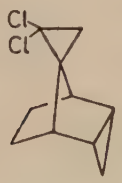
Die Ergebnisse der meisten bisher geschilderten Versuche, elektrophile Additionen an die semicyclische Doppelbindung der Methylenverbindung 14 vorzunehmen (besonders Kap. VII. 2.2., VII.2.5. und VII.2.6.), legen die Vermutung nahe, daß eine Ursache für das Ausbleiben jeglicher Umsetzung darin zu sehen ist, daß die Doppelbindung in 14 sterisch zu stark abgeschirmt ist. Die Größe stellt also ein zusätzliches limitierendes Kriterium für die Auswahl geeigneter elektrophiler Reagenzien dar. Daß es gelang, die folgenden Carbene [105]), die sicherlich sterisch wenig anspruchsvoll sind, in hohen Ausbeuten an die Doppelbindung von 14 zu addieren, spricht für die Richtigkeit dieser Überlegung.

VII.2.8.1. Dichlorcarben

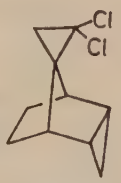
Zur Darstellung von Dichlorcarben ist eine ganze Reihe verschiedener Möglichkeiten bekannt [105, 106]; wir wendeten die Methode nach Makosza an, bei der das Carben durch phasentransfer-katalysierte α-Eliminierung von HCl aus Chloroform erzeugt wird:

$$HCCl_3 + 50\%\,NaOH \xrightarrow{\varphi\text{-}CH_2\text{-}\overset{\oplus}{N}Et_3\,Cl^{\ominus}} :CCl_2$$

Die Umsetzung mit 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) erbrachte in 92 % Ausbeute das Gemisch der beiden kristallinen isomeren Additionsprodukte 107 und 108, die sich durch fraktionierte Kristallisation trennen und separat charakterisieren ließen. Das Mengenverhältnis von 57 % : 43 % konnte gaschromatographisch mit Hilfe einer 100m-Polypropylenglykol-Kapillarsäule bestimmt werden. Die Strukturzuord-



107 (57%)



108 (43%)

nung gelang anhand der NMR-spektroskopischen Daten beider Isomerer (siehe Kpa. VIII.). Das Ergebnis dieses Versuchs zeigt, daß das Dichlocarben nur wenig selektiv mit der Dop-

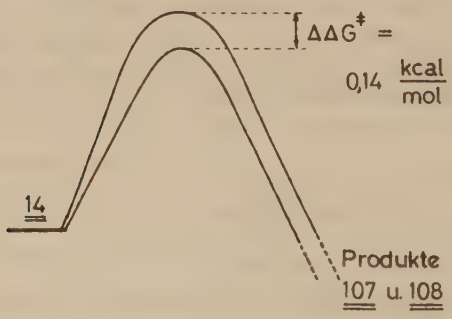
pelbindung in 14 reagiert, was den Schluß zuläßt, daß sich die Übergangszustände für beide eingeschlagenen Reaktionswege in ihrer Energie nur wenig unterscheiden können. Der Unterschied zwischen beiden freien Aktivierungsenthalpien [107] $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ läßt sich berechnen, indem man die Beziehung

$$\lg k = \lg \frac{k}{h} + \lg T - \frac{\Delta G^{\ddagger}}{2.3\ RT} \qquad \text{Gl. 3}$$

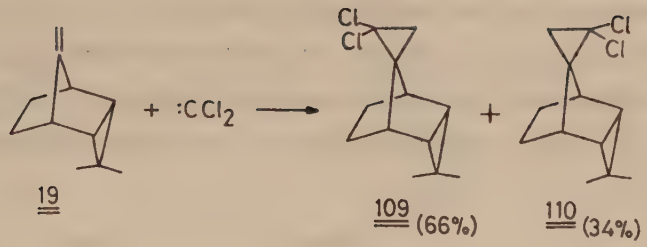
in geeigneter Weise umformt; nach Einsetzen der Zahlenwerte für die Naturkonstanten erhält man dann die Gleichung

$$\Delta\Delta G^{\ddagger} = 4.57\ T \cdot \lg \frac{k_2}{k_1} = 4.57\ T \cdot \lg \frac{c_2}{c_1}\ \frac{cal}{Mol} \qquad \text{Gl. 4}$$

und damit einen Wert von $\Delta\Delta G^{\ddagger} = 0{,}14\ \frac{kcal}{Mol}$.



Die Addition von Dichlorcarben an 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19) unter den gleichen Reaktionsbedingungen lieferte das Gemisch der Isomeren 109 und 110 in 87 % Ausbeute:



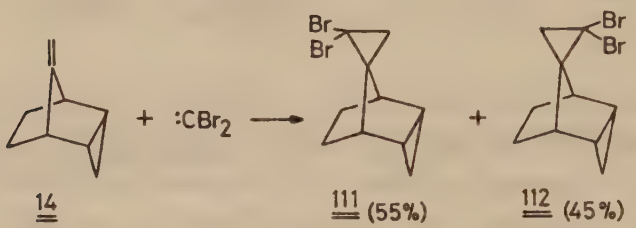
19 → 109 (66%) + 110 (34%)

Das Mengenverhältnis beträgt hier 66 % anti-Addukt zu 34 % syn-Addukt (gaschromatographisch und anhand des ^{13}C-NMR-Spektrums bestimmt), was einem $\Delta\Delta G^{\neq}$-Wert von 390 $\frac{cal}{Mol}$ entspricht. Der Übergangszustand auf dem Reaktionsweg zum Produkt 110 ist demzufolge um 390 $\frac{cal}{Mol}$ energiereicher als der zum Isomeren 109. Dieser Befund läßt sich im Sinne unserer ursprünglichen Überlegung so interpretieren, daß das HOMO des e_s-Walsh-Orbitals wegen der beiden Methylsubstituenten in 19 energetisch angehoben wird und deshalb in stärkerem Maße zur Orbitaldistortion (Kap. IV.) an C-8 und C-9 führt als im Olefin 14, was wiederum zu vermehrter Addition von der anti-Seite her führt (siehe auch Kap. VII.3.).

VII.2.8.2. Dibromcarben

Auch für die Erzeugung von Dibromcarben steht eine ganze Palette von Methoden zur Verfügung [105, 108]; wir arbeiteten auch hier wiederum nach dem Verfahren von Makosza [109], indem wir die Carbenaddition in Tribrommethan und 50 % wäßriger Natronlauge unter Verwendung von Benzyltriethylammo-

niumchlorid als Phasentransferkatalysator vornahmen. Nach der Umsetzung mit der Methylenverbindung 14 erhielten wir in 43 % Ausbeute ein Gemisch der Additionsprodukte 111 und 112 im relativen Mengenverhältnis von 55 % (anti) zu 45 % (syn). Da dieses Isomerenverhältnis, das gaschromatogra-

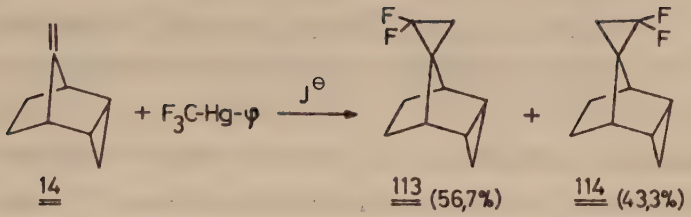


14 111 (55%) 112 (45%)

phisch bestimmt wurde, mit dem der Dichlorcarbenaddukte nahezu identisch ist, wurde darauf verzichtet, das Olefin 19 mit Dibromcarben umzusetzen.

VII.2.8.3. Difluorcarben

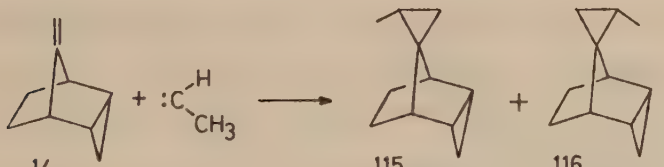
Ebenso bei der Addition von Difluorcarben [105]: Zwar konnten wir bei Raumtemperatur nach der Methode von Burton und Naae [45, 46] keine Carbenaddition an die Methylenverbindung 14 erzielen, die Difluorcarbenerzeugung aus Phenyltrifluormethylquecksilber unter Einwirkung von Natriumjodid in siedendem Benzol lieferte jedoch die Addukte 113 und 114 im Verhältnis von 56,7 % (anti) zu 43,3 % (syn), wie die gaschromatographische Analyse ergab. Aus den unter VII.2.8.2. genannten Gründen wurde auch hier darauf verzichtet, Difluorcarben an das Olefin 19 zu addieren.



14 113 (56,7%) 114 (43,3%)

VII.2.8.4. Monomethylcarben

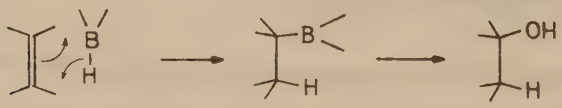
In einer Abwandlung der Simmon-Smith-Reaktion [105, 110] setzten wir zur Erzeugung des Ethyliden-Carbenoids Diethylzink [111] in Gegenwart der Methylenverbindung 14 mit Ethylidenjodid [112] um und erhielten so in gaschromatographisch bestimmter Ausbeute von 88 % das Isomerengemisch der Additionsprodukte 115 und 116 im Mengenverhältnis von 54,3 % (anti) zu 45,7 % (syn).



14 115 (54,3%) 116 (45,7%)

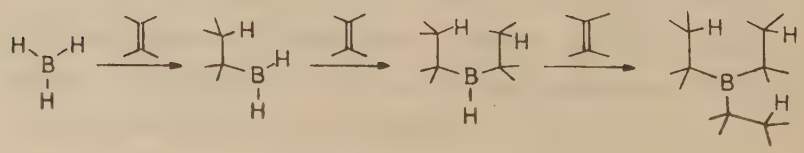
VII.2.9. Hydroborierungsreaktionen mit 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) und 3,3-Dimethyl-8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19)

Ein weiterer Reaktionstyp, der die unter VII.1. aufgeführten Bedingungen erfüllt, ist die Hydroborierung [113]) von Doppelbindungen, eine stereospezifische syn-Addition [114]), die wahrscheinlich über einen viergliedrigen cyclischen Übergangszustand verläuft [115]):



Große Bedeutung erhalten die Hydroborierungsreaktionen vor allem deswegen, weil es damit möglich ist, durch eine sich anschließende Oxidation des entstandenen Alkylborans in hohen Ausbeuten vom Olefin zum anti-Markownikow-Alkohol zu gelangen [114, 116]).

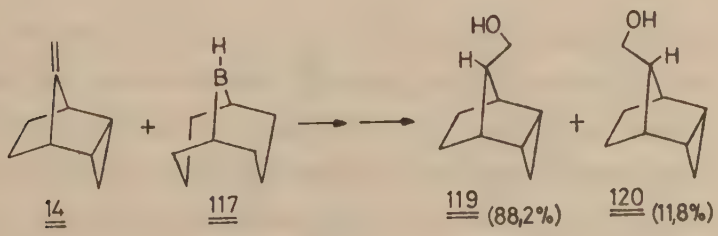
Wird zur Hydroborierung das am häufigsten verwendete Boran BH_3 eingesetzt, das gewöhnlich bei der Reaktion in situ erzeugt wird, so findet nacheinander dreimalige Addition an ein Olefin statt:



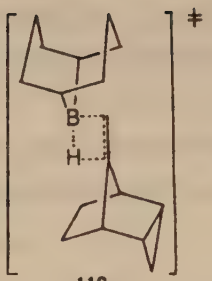
ein Olefin-Molekül hat dabei also die Möglichkeit, mit drei verschiedenen Spezies zu reagieren, deren Reaktivität aufgrund induktiver und sterischer Effekte sicherlich unterschiedlich ist. Aus diesem Grunde kommt dieses Reagenz für unsere Zwecke nicht in Frage; es sind vielmehr nur solche Borane geeignet, die nur noch ein reaktives Wasserstoffatom enthalten.

VII.2.9.1. mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN)

9-BBN (117)[116]) gehört neben anderen ähnlichen Boranen zu den Reagenzien, die wegen ihres großen Alkylrestes eine selektive Hydroborierung weniger gehinderter Doppelbindungen in Gegenwart schwerer zugänglicher Doppelbindungen ermöglichen. Obwohl die Methylengruppe im Olefin 14 an C-8 mit raumfüllenden Substituenten versehen ist, ist offensichtlich die Ausbildung des viergliedrigen Übergangszustandes 118 möglich, denn die Umsetzung verlief glatt und lieferte uns nach der Oxidation der entstandenen Borane in 76 % Ausbeute die isomeren Alkohole 119 und 120 im Verhältnis von 88,2 % zu 11,8 %.



14 117 119 (88,2%) 120 (11,8%)

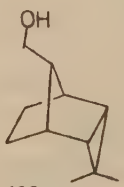


118

Das Produktverhältnis konnte hier neben der gaschromatographischen Bestimmung (100m Kapillarsäule) auch anhand des ^{1}H-NMR-Spektrums ermittelt werden, da die Dubletts, die von den Protonen an C-9 herrühren, außerhalb des Bereiches der übrigen aliphatischen Protonen erscheinen. Da sie außerdem aufgrund des Anisotropie-Effektes des Cyclopropanteils im syn- und anti-Isomeren jeweils eine andere chemische Verschiebung aufweisen (siehe Kap. VIII.), lassen sie sich getrennt integrieren.

Die Hydroborierung von 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19) unter den gleichen Bedingungen lie-

121 (95%)

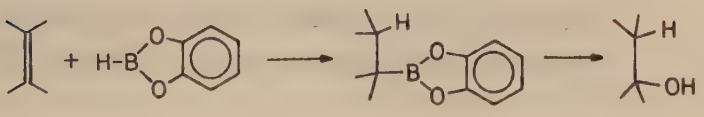


122 (5%)

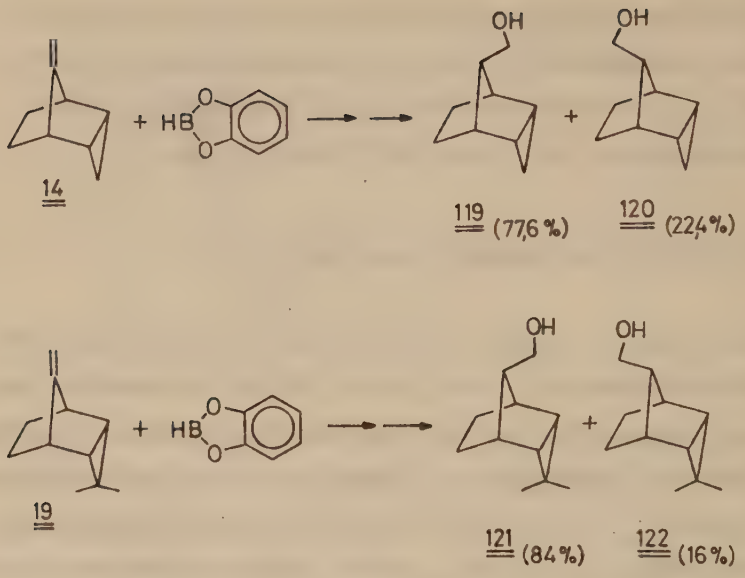
ferte nach anschließender Oxidation in 69 % Ausbeute die isomeren Alkohole 121 und 122 im Mengenverhältnis von 95 % zu 5 %, wie durch Integration der ^{1}H-NMR-Signale der Methylenprotonen an C-9 ermittelt werden konnte.

VII.2.9.2. mit Catecholboran (123)

Catecholboran (123), ein weiteres monofunktionelles Hydroborierungsreagenz, findet seine präparative Anwendung hauptsächlich bei der Reduktion von Carbonylgruppen und carbonylanalogen Verbindungen, mit denen es unter milden Bedingungen reagiert [117]. Mit Olefinen ist es wesentlich schwieriger zur Reaktion zu bringen, liefert aber im allgemeinen bei Reaktionstemperaturen um 100°C hohe Ausbeuten an B-Alkylcatecholboranen 124 [118], die sich mit alkalischer Wasserstoffperoxidlösung glatt zu den Alkoholen oxidieren lassen [119]:



Bei der Umsetzung der Methylenverbindung 14 mit Catecholboran und anschließender Oxidation erhielten wir in 83 % Ausbeute das Gemisch der Alkohole 119 und 120 im Verhältnis von 77,6 % zu 22,4 %, während mit 19 das Verhältnis der in gleicher Weise erhaltenen Alkohole 121 und 122 84 % zu 16 % betrug.

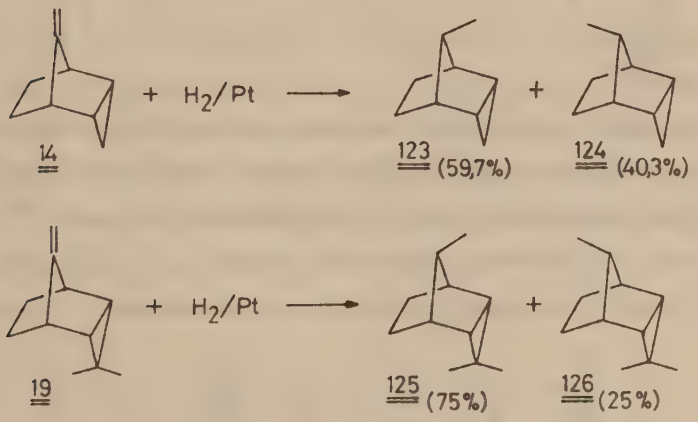


VII.2.10. Katalytische Hydrierung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) und 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19)

Der Mechanismus der Hydrierung von Alkenen und Alkinen unter heterogener Katalyse [120]) ist noch nicht vollständig geklärt, als gesichert gilt jedoch aufgrund umfangreicher experimenteller Daten, daß die Reaktion eine stereospezifische cis-Addition ist. So ergibt die Hydrierung von Alkinen z.B. selbst dann cis-Alkene, wenn diese thermodynamisch weniger stabil sind [121]). Es wird daher i.a. ein Reaktionsverlauf angenommen, bei dem zunächst Wasserstoff an der Oberfläche

des Katalysators adsorbiert wird. Wahrscheinlich wird dabei die H_2-Molekülbildung gebrochen [122], so daß für ein nun herantretendes Olefin besonders reaktive Wasserstoffteilchen zur Verfügung stehen, die dann von einer Seite der Doppelbindung her an das π-System addiert werden. Als Katalysatoren werden hierzu Metalle wie Nickel, Platin oder Palladium verwendet, die aufgrund spezieller Aufbereitungsverfahren eine besonders große Oberfläche aufweisen.

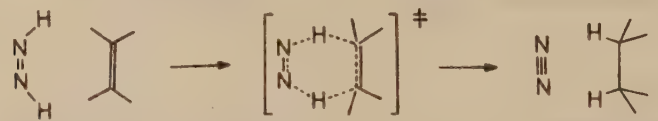
Da dieser Reaktionstyp offensichtlich die unter Kap. VII.1. genannten Bedingungen erfüllt, die für unsere Untersuchung notwendig sind, hydrierten wir die Methylenverbindungen 14 und 19 in einer Schüttelapparatur bei einem H_2-Gasdruck von 1 atm unter Verwendung von 5 % Platin auf Aktivkohle [123] als Katalysator und erhielten jeweils in quantitativer Ausbeute die Produktgemische 123 / 124 bzw. 125 / 126:



Die Mengenverhältnisse dieser Isomerengemische von 59,7 % zu 40,3 % bzw. 75 % zu 25 % wurden gaschromatographisch mit Hilfe einer 100m-Kapillarsäule bestimmt.

VII.2.11. Hydrierung der Methylenverbindung 14 und 19 durch Diimidreduktion

Neben der katalytischen Hydrierung ist auch die Umsetzung mit Diimid (127)eine gebräuchliche Methode, Alkene in die gesättigten Kohlenwasserstoffe zu überführen [124]. Die dabei stattfindende Übertragung der beiden Wasserstoffatome stellt eine streng stereospezifische syn-Addition dar und ist als Synchronprozeß zu formulieren, der über einen sechsgliedrigen Übergangszustand verläuft [125]:

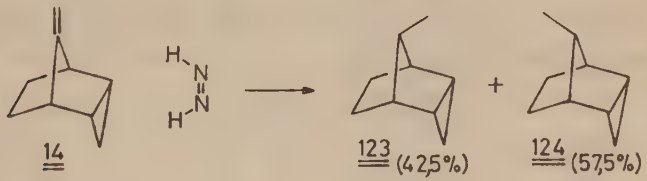


127

Diimid (auch: Diimin) ist eine sehr instabile Verbindung [126], die zur Umsetzung stets in situ erzeugt werden muß. Dazu ist eine ganze Reihe unterschiedlicher Verfahren bekannt [124]. Ist kein anderer Reaktionspartner zugegen, so disproportioniert Diimid sehr rasch unter Bildung von Hydrazin und ele-

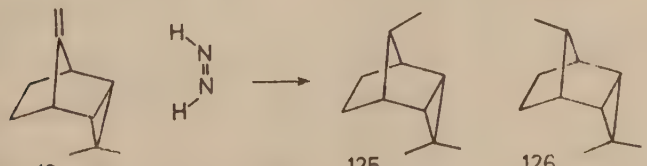
mentarem Stickstoff [124, 127]), während gleichzeitig in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen ein Zerfall in Stickstoff und Wasserstoff stattfindet.

In Abwandlung eines von G.Schröder [128]) beschriebenen Verfahrens erzeugten wir Diimid, indem wir eine Methanol-Wasser-Lösung von Hydrazin in Gegenwart von Kupfer (II) acetat und der Methylenverbindung 14 in einer reinen Sauerstoffatmosphäre heftig rührten. Wir erhielten so ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe 123 und 124, die im Verhältnis von 42,5 % (123) zu 57,5 % (124) entstanden sind! Hier ist also erst-



14 123 (42,5%) 124 (57,5%)

malig der Fall eingetreten, daß der Angriff des Reagens auf die Doppelbindung von 14 von der syn-Seite her bevorzugt stattfindet. Anders bei der Umsetzung von 19 mit Diimid: Hier entstanden die Isomeren 125 und 126 im Verhältnis von 58 % zu 42 %, der anti-Angriff war also geringfügig bevorzugt.

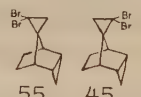
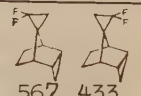
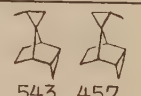
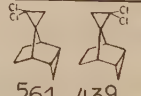
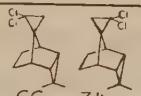
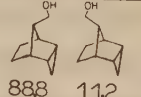
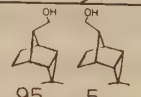
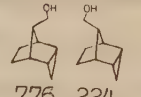
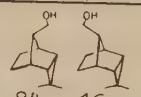
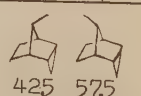
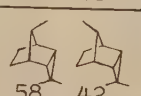
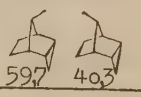
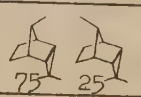


19 125 (58%) 126 (42%)

VII.3. Diskussion der syn/anti-Additionsverhältnisse

In Schema 12 sind alle im Sinne unserer Fragestellung auswertbaren Versuchsergebnisse zusammengefaßt:

Schema 12

elektrophiles Reagenz	Addition an 14	$\Delta\Delta G^{\ddagger}$ [kcal/mol]	Addition an 19	$\Delta\Delta G^{\ddagger}$ [kcal/mol]
a) Br_2C:	 55 45			
b) F_2C:	 56,7 43,3			
c) $H_3C(H)C$:	 54,3 45,7			
d) Cl_2C:	 56,1 43,9	0,14	 66 34	0,39
e) 9-BBN	 88,8 11,2	1,22	 95 5	1,73
f) HB(O)O	 77,6 22,4	0,92	 84 16	1,23
g) Diimid	 42,5 57,5	0,18	 58 42	0,19
h) H_2/Pt	 59,7 40,3	0,23	 75 25	0,65

Auffällig ist das Ergebnis der Diimid-Reduktion von Verbindung 14, der einzige Fall, in dem ein Angriff der semicyclischen Doppelbindung von der syn-Seite her bevorzugt ist, wenn auch nur in sehr geringem Ausmaß. Plausibel wäre dies entsprechend dem Orbital-Distortionskonzept (siehe Kap. IV.), wenn man unterstellen würde, daß die Richtung dieser Reaktion vom LUMO des Olefins gesteuert wird, daß es sich somit um einen nucleophilen Angriff auf die Doppelbindung handelt. Dies zu entscheiden ist uns deswegen nicht möglich, weil die Energielagen der Molekülorbitale des Diimids nicht bekannt sind.

Zwischen den Unterschieden der freien Aktivierungsenergien $\Delta\Delta G^{\neq}$ bei den Reaktionen mit den Methylenverbindungen 14 und 19 besteht ein linearer Zusammenhang, wie Abb. 11 zeigt:

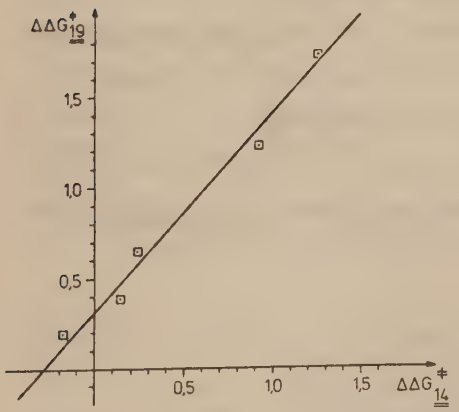


Abb. 11

lineare Beziehung zwischen $\Delta\Delta G^{\neq}_{19}$ und $\Delta\Delta G^{\neq}_{14}$

Die Gerade hat eine Steigung von a = 1,1 und einen Ordinatenabschnitt von b = 0,32 $\frac{kcal}{Mol}$ und gehorcht damit Gleichung 5:

$$\Delta\Delta G^{\neq}_{19} = 1{,}1 \cdot \Delta\Delta G^{\neq}_{14} + 0{,}32\,\frac{kcal}{Mol} \qquad \text{Gl. 5}$$

Korrelationsfaktor r = +0,9897

Es sei:

$k_{anti\ 14}$ = Geschw.Konst. für den elektrophilen Angriff auf die anti-Seite der Doppelbindung von Verbindung 14

$k_{syn\ 14}$ = Geschw.Konst. für den elektrophilen Angriff auf die syn -Seite der Doppelbindung von Verbindung 14

$k_{anti\ 19}$ = Geschw.Konst. für den elektrophilen Angriff auf die anti-Seite der Doppelbindung von Verbindung 19

$k_{syn\ 19}$ = Geschw.Konst. für den elektrophilen Angriff auf die syn-Seite der Doppelbindung von Verbindung 19

Da nach Gleichung 6 und Gleichung 7 die $\Delta\Delta G^{\neq}$-Werte den Logarithmen der Quotienten aus den Geschwindigkeitskonstanten proportional sind,

$$\Delta\Delta G^{\neq}_{14} = 4{,}57\ T \cdot \lg \frac{k_{anti\ 14}}{k_{syn\ 14}} \qquad \text{Gl. 6}$$

$$\Delta\Delta G^{\neq}_{19} = 4{,}57\ T \cdot \lg \frac{k_{anti\ 19}}{k_{syn\ 19}} \qquad \text{Gl. 7}$$

gilt mit Gl. 5 bei Annahme konstanter Temperaturen T

$$\lg \frac{k_{anti\ 19}}{k_{syn\ 19}} = a \cdot \lg \frac{k_{anti\ 14}}{k_{syn\ 14}} + b \qquad \text{Gl.8}$$

Daß die Gerade nicht durch den Ursprung verläuft, hat seine Ursache darin, daß wir in Abb.12 zwei Größen gegeneinander auftragen, die sich nicht auf einen gemeinsamen Standard k_o beziehen, wie das sonst bei der Darstellung linearer freier Energie-Beziehungen üblich ist. Setzen wir willkürlich $k_{syn\ 14}$ als gemeinsamen Standard für beide Größen, so kommem wir zu Gl. 9, deren graphische Darstellung eine Ursprungsgerade ergeben würde:

$$\lg \frac{k_{anti\ 19}}{k_{syn\ 14}} = a \cdot \lg \frac{k_{anti\ 14}}{k_{syn\ 14}} \qquad \text{Gl. 9}$$

Da wir jedoch die absoluten Größen der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten nicht kennen, ist es uns nicht möglich, die Kurve zu Gl. 9 zu zeichnen.
Durch Addition eines Gliedes $b = \lg \frac{k_{syn\ 14}}{k_{syn\ 19}}$ läßt sich Gl. 9 in Gl. 10 überführen:

$$\lg \frac{k_{anti\ 19}}{k_{syn\ 14}} + \lg \frac{k_{syn\ 14}}{k_{syn\ 19}} = a \cdot \lg \frac{k_{anti\ 14}}{k_{syn\ 14}} + \lg \frac{k_{syn\ 14}}{k_{syn\ 19}}$$

$$\lg \frac{k_{anti\ 19}}{k_{syn\ 19}} = a \cdot \lg \frac{k_{anti\ 14}}{k_{syn\ 14}} + \lg \frac{k_{syn\ 14}}{k_{syn\ 19}} \qquad \text{Gl. 10}$$

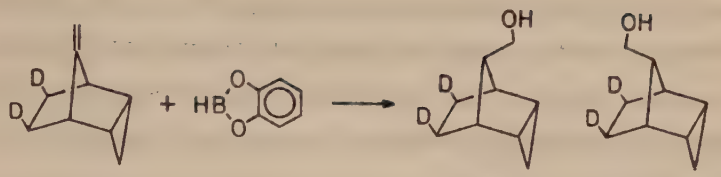
und damit

$$\Delta\Delta G^{\ddagger}_{19} = a \cdot \Delta\Delta G^{\ddagger}_{14} + \Delta\Delta G^{\ddagger}_{(syn\ 14/syn\ 19)} \qquad \text{Gl. 11}$$

Gl. 11 entspricht Gl. 5; aus ihr geht somit hervor, daß der Angriff eines Reagenz auf die syn-Seite der Doppelbindung in Verbindung 19 gegenüber dem auf die anti-Seite um den konstanten Energiebetrag $\Delta\Delta G^{\ddagger}_{(\text{syn } 14/\text{anti } 19)} = 0{,}32 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$ erschwert ist, verglichen mit der gleichen Reaktion mit Verbindung 14.

Die Steigung a = 1,1 der Geraden ist Ausdruck für die erhöhte anti/syn-Selektivität von Verbindung 19 gegenüber elektrophilen Reagenzien im Vergleich zu Verbindung 14.

Ungeklärt bleibt auch nach dieser Betrachtung, welche Ursache die erhöhten anti/syn-Additionsverhältnisse bei Verbindung 19 haben, ob tatsächlich Veränderungen der elektronischen Verhältnisse entscheidend sind oder ob das Molekülgerüst des Tricyclus durch die Methylengruppen an C-3 in der Weise verändert wird, daß der syn-Angriff auf die Doppelbindung aus sterischen Gründen erschwert wird. Obwohl eine restlose Klärung dieses Problems nicht möglich erscheint, gibt es einen deutlichen Hinweis, daß das System auf eine sterische Veränderung der Umgebung der Doppelbindung nur sehr schwach reagiert: Wir haben die Deuterium-markierte Verbindung 23 mit Catecholboran hydroboriert und dabei ein Gemisch der isomeren Alkohole 128 und 129 erhalten, dessen Mengenverhältnis (77,2 % zu 22,8 %; siehe Kap.VII.2.9.2.) innerhalb der Meßfehlergrenzen genau mit dem Verhältnis der nichtdeuterierten Alkohole (77,4 % zu 22,6 %; siehe Kap.VII.2.9.2.) übereinstimmt. Bei einer Kontrolle der syn/anti-Additionsverhältnisse durch sterische Faktoren wäre wegen der kürzeren C-D-Bindungslängen und des kleineren van-der-Waals-



23 — 128 (77,2) — 129 (22,8)

Radius von Deuterium bei der Reaktion mit 23 im Vergleich zu 14 mit erhöhter anti-Addition des Elektrophils an die semicyclische Doppelbindung zu rechnen [27]). Daß dies nicht festgestellt werden konnte, spricht dafür, daß das syn/anti-Additionsverhältnis im wesentlichen durch elektronische Wechselwirkung kontrolliert wird.

VII.4. 8-Methylen-bicyclo[3.2.1]octan (86) — als Vergleichssubstanz ungeeignet

Die Methylenverbindung 86 synthetisierten wir ursprünglich in der Annahme, daß die Struktur dieses Olefins den Strukturen und sterischen Verhältnissen der Verbindung 14 sehr ähnlich sein müßte, andererseits aber durch das Fehlen des Cyclopropanteils eine homokonjugative π-Elektronenwechselwirkung mit der semicyclischen Doppelbindung nicht möglich wäre. Aus diesen Gründen sollte uns 86 als Vergleichssubstanz dienen, bei der beide Seiten der Doppelbindung gleich wahrscheinlich von einem elektrophilen Reagenz angegriffen werden sollten. Um die strukturellen Parameter von 86 zu bestimmen, führten wir eine Forcefield-Berechnung durch [129]),

die uns für die Konformationen 86 und 86a jeweils ein Energieminimum lieferte, wobei die Energiedifferenz beider 5,75 $\frac{kcal}{Mol}$ beträgt, 86a bei Raumtemperatur also zu weniger als 1 ‰ vorliegt. Von wesentlich größerer Bedeutung für unsere Ar-

86

86a

86b

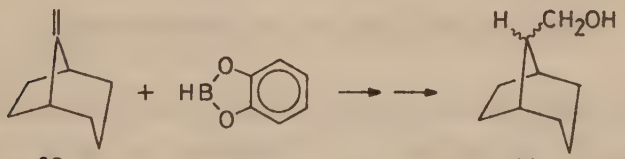
beit war jedoch die Erkenntnis, daß die Bindungswinkel im Molekül 86 nicht unserer Vermutung entsprechen. Aus dem Ergebnis der Forcefield-Berechnung geht hervor, daß der Fünfring im bicyclischen Molekülgerüst, wie in 86b dargestellt, wesentlich planarer ausgebildet ist als erwartet. Dies hat zur Konsequenz, daß die Doppelbindung aus sterischen Gründen sicherlich von der exo-Seite her wesentlich leichter zugänglich ist als von der endo-Seite. Hinzu kommt, daß diese Molekülgeometrie eine antibindende σ-π- Wechselwirkung begünstigt, die, wie Abb. 12 zeigt, zu einer Orbital-Distortion

Abb. 12

HOMO der Methylenverbindung 86

im HOMO führen sollte, die ebenfalls einen elektrophilen Angriff der semicyclischen Doppelbindung von der exo-Seite her begünstigen würde [22].

Die Reaktion von Catecholboran mit 8-Methylen-bicyclo[3.2.1]octan (86) führte ausschließlich zu einem einzigen Produkt 130, wie das ^{13}C-NMR-Spektrum ergab, das nur sechs Resonanzsignale aufweist. Wäre nämlich ein Gemisch von syn- und anti-Additionsprodukt entstanden, so müßte man z.B. für die



86 130

Signale von C-9 oder C-6 und C-7 für beide isomere Produkte unterschiedliche chemische Verschiebungen erwarten. Zwar haben wir die Stereochemie an C-8 nicht aufgeklärt, halten es jedoch aus oben genannten Gründen für sehr wahrscheinlich, daß es sich bei 130 um endo-8-Hydroxymethyl-bicyclo[3.2.1]octan handelt.

Dieses Versuchsergebnis zeigt, daß die Methylenverbindung 86 als Vergleichsverbindung für unsere Untersuchung ungeeignet ist.

VIII. Zur Strukturzuordnung einzelner Additionsprodukte

Eine Auswertung der unter Kap. VII.2. beschriebenen Additionsversuche im Sinne unserer Fragestellung ist nur dann möglich, wenn die erhaltenen Produktgemische quantitativ und qualitativ analysiert werden können. Die dazu notwendigen Strukturzuordnungen wurden anhand NMR-spektroskopischer Daten getroffen.

VIII.1. Abschirmungseffekte des Cyclopropanteils

Die Auswirkung der Anisotropie von Cyclopropylresten auf die chemische Verschiebung von ^{1}H-NMR-Resonanzen ist intensiv untersucht worden [130]) und stellte für uns stets die wesentliche Hilfe bei der Strukturzuordnung der einzelnen isomeren Additionsprodukte dar. Dabei kam uns der Umstand zugute, daß in den tricyclischen Verbindungen, mit denen wir hier zu tun haben, die einzelnen Protonen, deren NMR-Verschiebungen uns besonders interessieren, starr in ihrer Position relativ zum Cyclopropanteil festgehalten werden, was die Interpretation der beobachteten Verschiebungen sehr vereinfacht.

Die graphische Darstellung in Abb. 13 zeigt die abschirmende (bzw. entschirmende) Wirkung eines Cyclopropanringes auf ein in der Nähe befindliches Proton [130]). Wie in der Abbildung angedeutet, sind dabei Koordinatenkreuz und Dreiringebene so zueinander angeordnet, daß die Z-Achse senkrecht auf der Ringebene steht und Mittelpunkt des Dreirings und

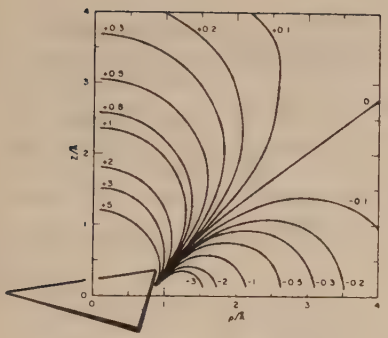


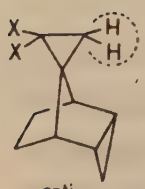
Abb. 13

Abschirmungseffekt eines Cyclopropanrines (ρ und Z sind Zylinderkoordinaten in Å)

Ursprung zusammenfallen.

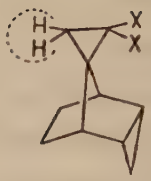
Mit Hilfe von Molekülmodellen (Dreiding- oder Framework Molecular Models sind nach Angaben der Autoren geeignet) läßt sich nun die Lage eines betrachteten Protons zum Cyclopropanteils ermitteln und in den Plot eintragen. Befindet sich das Wasserstoffatom auf der mit Null bezeichneten Linie, so erfährt seine chemische Verschiebung keinen Einfluß durch den Cyclopropanring, im Bereich unterhalb dieser Linie wird es relativ zum "normalen" Wert nach tiefem Feld verschoben, oberhalb erfährt es eine Hochfeldverschiebung.

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Produktgemische, die wir bei den Additionsreaktionen an die Olefine 14 und 19 erhalten haben, lassen sich bei Kenntnis dieser Gesetzmäßigkeit leicht interpretieren: Die Produktgemische, die wir beispielsweise bei den Dihalogencarbenadditionen erhielten, zeigen in ^{1}H-NMR-Spektren stets zwei Singuletts ähnlicher Intensität, die den Methylenprotonen an C-2' zuzuordnen sind. Ohne daß eine genaue Bestimmung der Koordinaten dieser Protonen notwendig wäre, können die Signale bei tieferem Feld den anti-Addi-



anti-
Addukt

Verschiebung der C-2'-H nach tiefem Feld



syn-
Addukt

Verschiebung der C-2'-H nach hohem Feld

tionsprodukten (107, 109, 111, 113) zugeordnet werden, die bei höherem Feld den syn-Additionsprodukten. Im Zusammenwirken mit der gaschromatographischen Analyse ist so eine vollständige Auswertung des Versuchsergebnisses möglich.
In analoger Weise lassen sich auch die Hydrierungsprodukte (123, 124, 125, 126) und die bei den Hydroborierungsreaktionen erhaltenen Alkohole (119, 120, 121, 122) zuordnen, wobei bei den letzten sogar eine quantitative Bestimmung durch die Integration der NMR-Signale der Methylenprotonen an C-9 möglich ist, da diese bei ca. 4 ppm abseits der übrigen Signale erscheinen.

VIII.2. Lanthaniden-Shift und Molekülstruktur

Um die Strukturzuordnung von Verbindung 121, die wir durch Kristallisation vom anderen Isomeren 122 trennen konnten, zusätzlich zu stützen, führten wir einen Lanthaniden-Shift-Versuch durch [131]. Dazu wurde folgendermaßen verfahren: In ein NMR-Proberöhrchen wurden 18,6 mg Shift-Reagenz $Eu(dpm)_3$ [132])

unter Stickstoff eingewogen. Nach Hinzufügen von 10,4 mg Substrat 121 wurde mit $CDCl_3$ als Lösungsmittel und TMS als inneren Standard ein Spektrum (60 MHz) aufgenommen. Das molare Verhältnis von Shift-Reagenz zu Substrat wurde anschließend weitere fünf Male verändert, indem stets Substrat hinzugegeben wurde, während die Menge an Lösungsmittel und Shift-Reagenz unverändert blieb (siehe Tab. 1).

Tabelle 1

Probe-Nr.	$Eu(dpm)_3$ [mg]	Substrat [mg]	Mol $Eu(dpm)_3$ / Mol Substrat
I	18,6	10,4	0,423
II	18,6	12,4	0,355
III	18,6	14,4	0,306
IV	18,6	15,9	0,277
V	18,6	18,8	0,234
VI	18,6	22,0	0,200

Aus den auf diese Weise erhaltenen sechs NMR-Spektren wurden die jeweiligen chemischen Verschiebungen für die sieben verschiedenen Protonen (a-g) ermittelt und als Funktion des molaren Verhältnisses von Shift-Reagenz zu Substrat graphisch aufgetragen (Tab.2 und Abb. 14).

Die lineare Beziehung zwischen chemischer Verschiebung eines jeden Protonen-Signals und dem Mengenverhältnis von Shift-Reagenz zu Substrat wird aus dieser graphischen Darstellung deutlich ersichtlich und ermöglicht auf einfache Weise die graphische Extrapolation der Shift-Werte für das Mol-Verhältnis 1:1 (siehe Tab. 2 und Abb. 14).

Tabelle 2 Chemische Verschiebung δ bei verschiedenen Shift-Reagenz-Konzentrationen

Protonensorte	Mol Shift-Reagenz / Mol Substrat 0,0	0,200	0,234	0,277	0,306	0,355	0,423	extra-poliert 1,0
a	3,93	8,07	8,85	9,77	10,52	11,40	12,92	25,05
b	2,26	5,03	5,48	6,10	6,60	7,13	8,12	16,08
c	2,30	3,95	4,20	4,57	4,80	5,13	5,62	10,43
d	1,08	2,18	2,38	2,60	2,77	3,00	3,33	6,57
e	1,66	2,28	2,38	2,55	2,63	2,77	2,93	4,88
f	0,91	1,22	1,27	1,34	1,39	1,47	1,55	2,48
g	1,58	1,95	2,00	2,10	2,14	2,22	2,32	3,40

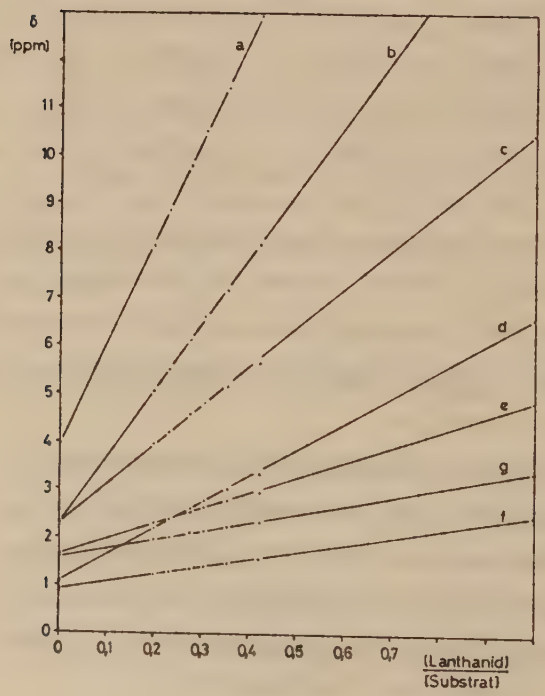
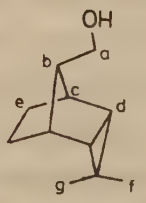


Abb. 14



Um festzustellen, welche der beiden in Frage kommenden Strukturen, die von 121 oder die von 122, der untersuchten Substanz zukommt, wurden die ermittelten chemischen Verschiebungen mit Hilfe eines Rechenprogramms "LANTHAN" [133]) quantitativ ausgewertet. Im Zuge dieser Berechnungen werden aus vorgegebenen Molekül-Strukturdaten chemische Verschiebungen für die einzelnen Atomkerne im Molekül kalkuliert und diese Werte mit den entsprechenden empirisch ermittelten Werten verglichen. Die dazu benötigten Raumkoordinaten der einzelnen Atomkerne in den beiden isomeren Molekülen 121 und 122 wurden ermittelt, indem unter Zuhilfenahme von "Framework Molecular Models" und den Röntgenstruktur-Daten ähnlicher Verbindungen die Bindungslängen, Bindungswinkel und zugehörige Diederwinkel abgeschätzt wurden , die dann wiederum mit Hilfe eines Rechenprogramms "COORD" in die Raumkoordinaten umgerechnet wurden.
Das Ergebnis dieser Berechnungen lieferte zufriedenstellende Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen unter Einwirkung des Shift-Reagens nur mit der vorgeschlagenen Molekülstruktur 121 (agreementfactor A = 0,049) und nicht mit der alternativen Möglichkeit 122 (agreementfactor A = 0,085) [134]).

VIII.3. Strukturnachweis einer Substanz durch die Darstellung auf einem zweiten, unabhängigen Weg

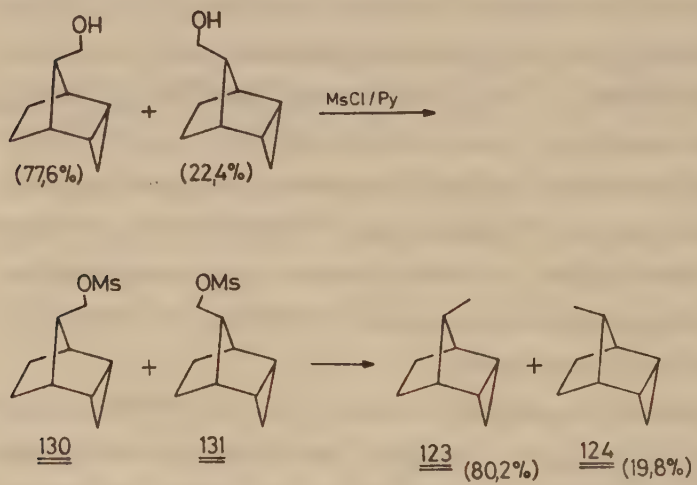
Die Bestätigung der Strukturzuordnung des Alkohols 121 durch die quantitative Auswertung des Lanthaniden-Shift-Versuches (Kap. VIII.2.) stützt gleichermaßen auch die für die Isomeren 119 und 120 getroffene Zuordnung, da die ^{1}H-NMR-Daten der Alkohole 119 und 121 nahezu identisch sind,

sieht man von den Methylensignalen einmal ab.

Durch Überführen des Alkoholgemisches aus 119 und 120 in die Alkane 123 und 124 konnte auch deren Strukturzuordnung gesichert werden.

Entsprechend Schema 13 wurde des Alkoholgemisch dazu zunächst

Schema 13

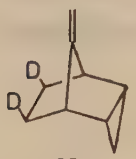


in die Mesylate 130 und 131 überführt [135], die mit Hilfe eines komplexen Kupferhydrids (2 $LiAlH(OMe)_3$ + CuJ) [136] quantitativ in die Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden konnten. Die gaschromatographische Analyse des Gemisches 123 /124 zeigte ein Mengenverhältnis von 80,2 % zu 19,8 %, was in guter Übereinstimmung mit dem Gemisch der eingesetzten Alkohole steht. Da bei dieser zweistufigen Derivatisierung die Konfiguration an C-8 nicht verändert wurde, ist als gesichert anzusehen, daß Verbindung 123 aus dem Alko-

hol 119, und 124 aus dem Alkohol 120 entstanden sind, so daß nun auch die Struktur der Kohlenwasserstoffe eindeutig den spektroskopischen Daten zugeordnet werden kann. Diese Zuornung führt zu dem gleichen Resultat wie die im Kap. VIII.1. geschilderte Vorgehensweise; die Ergebnisse der Hydrierungen, die in Kap. VII.2.10. und Kap. VII.2.11. beschrieben sind, finden somit eine weitere Bestätigung.

IX. Zusammenfassung

Die Methylenverbindungen 23 und 86 wurden durch Wittig-Reaktion aus den zugrunde liegenden Ketonen gewonnen, wäh-



23

86

25

c) X = CF_2
d) = $C(CN)_2$
e) = CHCN
f) = O
g) = NR

rend es in zahlreichen Versuchen nicht gelang, die Verbindungen 25c-g darzustellen.

An die semicyclischen Doppelbindungen der Olefine 14, 19, 23 und 86 wurde eine Reihe elektrophiler Additionen vorgenommen, wobei sich zeigte, daß diese Verbindungen keine Re-

14

19

aktionen mit 1,3-dipolaren Reagenzien (Arylazide, Nitrone), mit verschiedenen Ketenen und mit elektronenarmen Dienen eingingen, was wir auf die sterische Abschirmung der semicyclischen Doppelbindungen zurückführten.

Sterisch anspruchslose elektrophile Reagenzien hingegen reagierten glatt mit den Methylenverbindungen unter Bildung

von isomeren syn/anti-Produktpaaren, wie in Schema 12 zusammenfassend dargestellt ist. Dabei zeigte sich, daß die Differenzen $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ der Aktivierungsenergien für syn- und anti-Angriff auf die semicyclische Doppelbindung der Verbindungen 14 und 19 einer linearen freien Energie-Beziehung gehorchen, die durch die Gleichung 11 beschrieben werden kann:

$$\Delta\Delta G^{\ddagger}_{19} = a \cdot \Delta\Delta G^{\ddagger}_{14} + \Delta\Delta G^{\ddagger}_{(\text{syn } 14/\text{syn } 19)} \qquad \text{Gl.11}$$

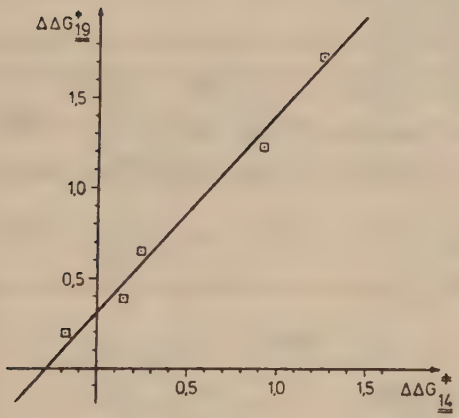
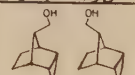
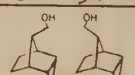
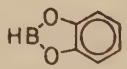
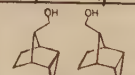
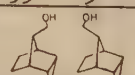
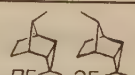


Abb. 11

lineare Beziehung zwischen $\Delta\Delta G^{\ddagger}_{19}$ und $\Delta\Delta G^{\ddagger}_{14}$

Dem additiven Glied $\Delta\Delta G^{\ddagger}_{(\text{syn } 14/\text{syn } 19)}$ kommt der konstante Wert von 0,32 $\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$ zu; um diesen Betrag ist also der Angriff der Doppelbindung von der syn-Seite her bei 19 energiereicher als bei 14. Die Steigerung der Geraden a = 1,1 ist als Maß für die erhöhte anti/syn-Selektivität von Verbindung 19

Schema 12

elektrophiles Reagenz	Addition an 14	$\Delta\Delta G^{\neq}$ [kcal/mol]	Addition an 19	$\Delta\Delta G^{\neq}$ [kcal/mol]
a) $Br_2C:$	55 45			
b) $F_2C:$	56,7 43,3			
c) $H_3C(H)C:$	54,3 45,7			
d) $Cl_2C:$	56,1 43,9	0,14	66 34	0,39
e) 9-BBN	 88,8 11,2	1,22	 95 5	1,73
f) 	 77,6 22,4	0,92	 84 16	1,23
g) Diimid	42,5 57,5	0,18	58 42	0,19
h) H_2/Pt	59,7 40,3	0,23	 75 25	0,65

gegenüber den eingesetzten Reagenzien im Vergleich zu Verbindung 14 zu interpretieren.

Daß wahrscheinlich elektronische Einflüsse und nicht etwa nur sterische Faktoren für die unterschiedlichen syn/anti-Additionsverhältnisse bei beiden Olefinen 14 und 19 verantwortlich sind, wurde durch die Addition von Catecholboran an die deuterierte Verbindung 23 untermauert, die genau das gleiche Additionsverhältnis lieferte wie die Addition an die nicht-deuterierte Verbindung 14. Wäre die Reaktion empfindlich gegenüber sterischen Unterschieden, so wäre bei 23 mit vermehrtem anti-Angriff zu rechnen gewesen. Demzufolge stellen die vorliegenden Ergebnisse eine Bestätigung für unsere Annahme dar, daß through-space-Wechselwirkungen der Walsh-Systeme mit den semicyclischen Doppelbindungen entscheidenden Einfluß auf die Reaktionsweisen dieser Doppelbindungen gegenüber Elektrophilen haben.

Darstellung und NMR-spektroskopische Untersuchung von 1(5)-Methoxysemibullvalen

A. Einleitung

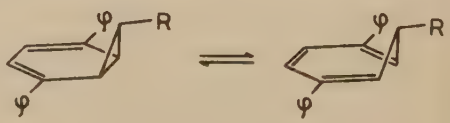
Semibullvalen (Tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octadien-3,6) (131) ist für den Chemiker von besonderem Interesse, da es von allen bekannten Verbindungen, die eine degenerierte Cope-Umlagerung [137]) eingehen, dazu die geringste Aktivierungsenergie benötigt, nämlich nur 5,5 $\frac{kcal}{Mol}$ [138]). Dabei läßt sich die

131A 131B

Aktivierungsenergie durch Substituenten beeinflussen, was bei unsymetrischer Substitution eine Verschiebung der Valenzisomeren-Gleichgewichtslage zur Folge hat [139]).

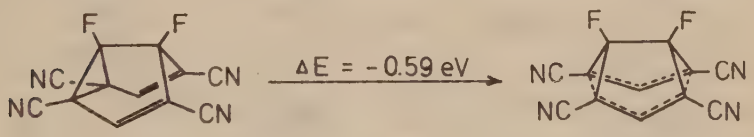
B. Substituenteneinflüsse auf das Valenzisomeren-Gleichgewicht

Bei der Untersuchung des Norcaradien/Cycloheptatrien-Systems fand Staley [140]), daß ein Elektronendonor-Substituent an C-7 das Valenzisomeren-Gleichgewicht schwach in Richtung des Norcaradiens verschiebt:



R = Cyclohexyl : 24 : 76
R= N-Piperidyl : 41 : 59

Übertragen auf das Semibullvalen-Molekül würde dies bedeuten, daß ein Elektronendonor-Substituent an C-1 das Isomere 131_A gegenüber 131_B stabilisieren würde.
Dazu im Widerspruch stehen theoretische Überlegungen über die Wechselwirkung verschiedener Substituenten mit einem Cyclopropan, nach denen ein π-Donor-Substituent an C-1 im Semibullvalen die Gleichgewichtslage zum anderen Valenzisomeren hin verschieben sollte. Das gleiche sollte für π-Akzeptor-Substituenten an C-2 und C-8 gelten [139a]).
Besonders reizvoll ist der Gedanke, daß es eventuell möglich sein könnte, durch Einführung geeigneter Substituenten im Semibullvalen eine Situation herbeizuführen, in der die Aktivierungsenergie für die Cope-Umlagerung einen negativen Wert annehmen würde, der bishomoaromatische Übergangszustand der Reaktion also energetisch niedriger läge als "Edukt" und "Produkt". Eine EHT-Rechnung ergab für den Fall des 1,5-Difluoro-2,4,6,8-tetracyano-semibullvalens (132) eine Aktivierungsenergie von $\Delta E = -0{,}59$ eV [139a]).Aus die-



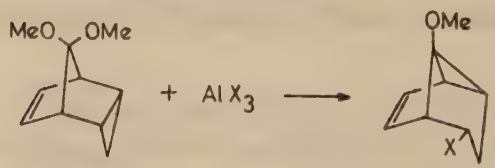
132

sen Gründen wäre es interessant zu erfahren, welchen Ein-

fluß nun tatsächlich ein Donor-Substituent an C-1 auf die Gleichgewichtslage der Isomerisierung ausübt.

C. Vorstufen zum 1(5)-Methoxysemibullvalen

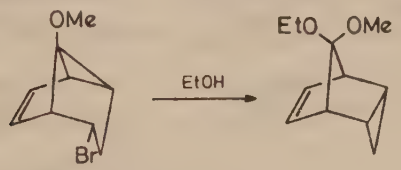
Für Semibullvalen und einige seiner Derivate sind zahlreiche Synthesen beschrieben [141]), die jedoch bislang keinen Zugang zu Donor-substituierten Vertretern ermöglichten. Durch die Einwirkung von Aluminiumtrichlorid oder Diehtylaluminiumchlroid auf 8,8-Dimethoxy-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octen-6 (27) wurde jedoch ein Zugang zu dem um eine Doppelbindung ärmeren 4-endo-Chlor-1-methoxy-tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$] octen-6 (133a)gefunden, das dabei in 75 % bzw. 90 % Ausbeute entstand. Analog dazu sind die beiden anderen Halogenverbindungen 133b und133c durch Umsetzung mit $AlBr_3$ bzw. AlJ_3 erhältlich [142]). 133a wurde bereits früher von Battiste [143]) als Nebenprodukt bei der Reduktion von 27 mit $LiAlH_4/AlCl_3$-Mischungen [144]) erhalten. Die endo-Anordnung (equatorial) des Halogens an C-4 von 133 folgt aus den ^{1}H-NMR-Spektren, da das Signal von C-4-H wie bei anderen 4-endo-Tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octyl-Derivaten [145]) als d,J = 11 Hz, von d,J = 7 Hz von d,J = 5 Hz erscheint.



27 133

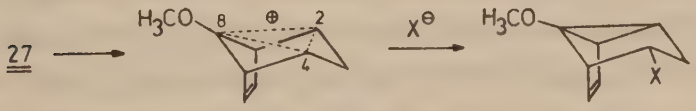
	X
a	Cl
b	Br
c	J

Die Umsetzung 27 → 133 dürfte mit der Ionisierung einer Methoxygruppe zum Trishomocyclopropenyl-Kation 134 beginnen. Der Eintritt des Halogenids in die 2,4-Stellung von 134 überrascht, da andere Nucleophile das Kation 134 bevorzugt in α-Stellung zur Methoxygruppe angreifen, d.h. in der 8-Stellung, wie die Alkoholyse von 133a [146], bzw. 133b [142] zeigte.

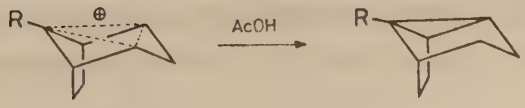


133 b

Es ist denkbar, daß bei der Bildung von 133 aus 27 die regiodirektive Wirkung der Methoxygruppe durch Komplexierung mit AlX_3 aufgehoben wird, so daß 134 dann wie die analogen Kationen 135 [147] kinetisch gelenkt durch equatorialen Angriff an der weniger gehinderten 2,4-Stellung abgefangen wird [143]:

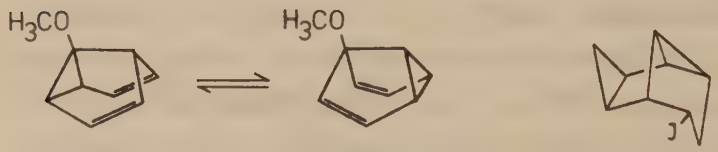


134 133



135

Wie die Solvolyseergebnisse [142, 146]) nahelegen, dürfte im Kation 134 die Ladung stark an C-8 lokalisiert sein, was eine E1-Eliminierung aus 133 zum 1(5)-Methoxysemibullvalen (136)verhindert. Im Gegensatz zum Verhalten des strukturanalogen 137 [149]) ließ sich aus 133a oder 133b auch unter



136 A 136 B 137

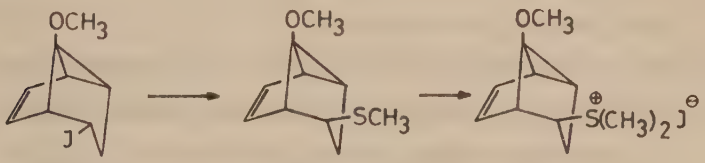
E2-Bedingungen (Kalium-tert.-Butylat in DMSO/80°C oder $(CH_3)_3SnN(C_2H_5)_2$/Toluol 110 C) kein Halogenwasserstoff abspalten [142]). Der Grund dafür dürfte darin liegen, daß in 133 kein zur Abgangsgruppe antiperiplanar-ständiger Wasserstoff vorhanden ist [150]).

D. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend von den Verbindungen 4-endo-Halogen-1-methoxy-tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octen-6 (133) durch Eliminierung zum 1(5)-Methoxysemibullvalen (136) zu gelangen, um anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen das Valenzisomeren-Gleichgewicht 136 A $\rightleftharpoons$ 136 B zu analysieren und damit Aussagen über den Einfluß eines Donor-Substituenten in Position 1 treffen zu können.

E. Umwandlung von 4-endo-Jod-1-methoxy-tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octen-6 (133c) in eine zur Eliminierung geeignete Verbindung

Da eine Dehydrohalogenierung der Verbindungen 133a-c aus oben genannten Gründen nicht möglich war, wurde nun versucht, das endo-ständige Halogenatom in 133 durch eine andere nucleophile Gruppe unter Inversion zu substituieren. Ein Jod/Brom-Austausch an 133b gelang zwar nicht, da auch die Substitution einer in equatorialer Position am Cyclohexan fixierten Gruppe erschwert ist [151], jedoch führte die Umsetzung von 133c mit Natrium-Methanthiolat in HMPT/DMF-Gemischen zum Thioether 138.



133c 138 139

Die axiale Stellung des Substituenten an C-4 von 138 folgte aus dem Kopplungsmuster des C-4-H-Signals im ^{1}H-NMR-Spektrum. 138 wurde ohne weitere Reinigung mit Methyljodid zum Sulfoniumsalz 139 methyliert.

F. Eliminierung der Sulfoniumverbindung 139 zum 1(5)-Methoxysemibullvalen (136)

Die Eliminierung der axial-stehenden Abgangsgruppe in 139

unter E2-Bedingungen bereitete nun keinerlei Schwierigkeiten mehr: Mit Kalium-tert.-Butanolat in DMSO bei 25°C erhielten wir 1(5)-Methoxysemibullvalen (136), ein hellgelbes, intensiv riechendes Öl, in über 70 % Ausbeute. Bei der Eliminierung mit Dimsyl-Natrium in DMSO/DMF gestaltete sich die Aufarbeitung einfacher.

G. Das valenzisomere Gleichgewicht von 1(5)-Methoxysemibullvalen (136)

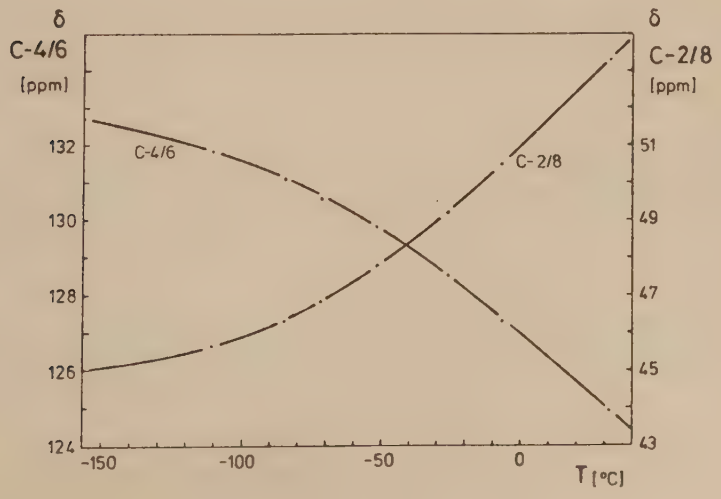
Das Methoxysemibullvalen zeigte folgendes 270 MHZ/^{1}H-NMR-Spektrum: δ = 5,65 d, J = 4,9 Hz, H-4,6
5,15 d, J = 4,9 Hz, H-3,7
3,33 d, J = 4,9 Hz, H-2,8
3,15 s, OCH_3
3,00 t, J = 4,9 Hz, H-1

Das Dublett mit der Intensität 2H bei δ = 3,33 ppm muß den beiden äquivalenten Cyclopropanprotonen zugeordnet werden, die mit einem weiteren Cyclopropanproton bei δ = 3,00 ppm koppeln. Dieser Befund ist nur durch eine dominierende Form 136 B zu erklären, da in 136 A das Proton H-5, das dem Signal bei 3,00 ppm zugeordnet werden müßte, mit einem olefinischen Proton koppeln würde (J = 2 Hz, vergl. die Ergebnisse am 1-Cyanosemibullvalen [141f]). Auch die Größe der Kopplung der beiden olefinischen Protonen (4,9 Hz; 1-Cyanosemibullvalen [141f]) $J_{3,4}$ = 5,3 Hz; $J_{2,3}$ = 1,4 Hz) und die chemische Verschiebung für die Protonen H-4,6 (δ = 5,65; Semibullvalen (131) δ = 5,59) zeigen, daß ein Isomeres im Gleichgewicht überwiegt.

Um die Gleichgewichtskonzentration an 136 A abzuschätzen, wurde die Temperaturabhängigkeit der ^{13}C-NMR-Spektren untersucht:

	136 (+ 32°C)	136 (-111°C)	131 (-160°C)[133]
C-2,8	59,29	45,63	42,2
C-1	52,22	51,57	48,0
C-5	101,30	101,30	(53,1)
C-3,7	120,83	121,26	121,7
C-4,6	124,99	131,83	131,8
CH_3	52,65	52,97	

Die Signale von C-1, C-3,7, C-5 und CH_3 verändern ihre Lage beim Abkühlen nur geringfügig. Dagegen verschiebt sich die Signallage von C-2,8 und C-4,6 und nähert sich den Werten, die im Tieftemperaturspektrum des unsubstituierten 131 beobachtet wurden [138]. Nachstehendes Diagramm zeigt, daß diese Änderung bei -111°C noch nicht beendet ist. Es lassen sich Tieftemperaturwerte von 134 ppm und 44 ppm für die C-4,6 bzw. C-2,8 Signallagen in 136 extrapolieren.



Anhand dieser Daten kann man abschätzen, daß das Isomere 136 A bei -111°C zu ca. 1,5 % am Gleichgewicht beteiligt ist [148]), ein Wert für die Aktivierungsenergie der Valenzisomerisierung konnte allerdings nicht ermittelt werden.

Die theoretische Voraussage, daß ein Elektronendonor-Substituent an C-1 die Gleichgewichtslage zum anderen Valenzisomeren hin verschieben sollte [139a]), konnte somit bestätigt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen:

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden auf einem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi, Flawil/Schweiz bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden ausgeführt in der analytischen Abteilung des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg (Festsubstanzen) bzw. im Mikroanalytischen Laboratorium Beller in Göttingen (Flüssigkeiten).

Die NMR-Spektren wurden mit den Varian Geräten T-60, A-60, CFT-20,HA-100 und XL-100 aufgenommen.

Die IR-Spektren wurden mit den Perkin-Elmer Geräten 157 und 457 aufgenommen.

Die gaschromatographischen Trennungen wurden auf den Geräten Aerograph A 90-93 der Firma Wilkens Instruments & Research Inc. und F 21 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Der Säulendurchmesser betrug stets 1/4 Zoll; die übrigen Daten sind jeweils im experimentellen Teil angegeben.

Für analytische Gaschromatogramme benutzten wir einen Gaschromatographen Perkin Elmer 900 mit verschiedenen Kapillarsäulen von 300 Fuß Länge.

Die Massenspektren wurden auf einem Vatian MAT CH 7 Massenspektrometer aufgenommen.

Die angegebenen Ausbeuten wurden nicht optimiert.

1. Darstellung von 6,7-exo-Dideutero-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-on (29a)

6,70 g (39,4 mMol) 6,7-exo-Dideutero-8,8-dimethoxy-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (28a) wurden drei Tage lang bei RT in einer Mischung aus 87,5 ml Tetrahydrofuran und 42 ml 3 m Perchlorsäure stehen gelassen. Dann wurde mit 100 ml Wasser verdünnt, mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert, dann die Extrakte mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhielt so 3,2 g (65 %) rohes 29a, das nicht gereinigt, sondern gleich weiterverarbeitet wurde.

Eine kleine Probe wurde gaschromatographisch gereinigt (1,5 m; 4,5 % SE 30 auf Chromosorb G, 1 atm N_2, 145°C).

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 1 ($CDCl_3$):

δ = 0,6 bis 1,9 (m, 6H an C-2, C-3, C-4, C-6, C-7);
2,2 (m, 2H an C-1 und C-5)

Dem Spektrum ist zu entnehmen, daß das Material ebenso wie 28a zu ca. 85 % an C-6 und C-7 deuteriert war.

2. Darstellung von 6,7-exo-Dideutero-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (23)

3,2 g (ca. 25 mMol) rohes 6,7-exo-Dideutero-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-on (29a) wurden in 10 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und zu einer Lösung von 25 mMol Triphenylphosphoniummethylid (aus 10,1 g = 25 mMol Methyl-triphenylphosphoniumiodid und 25 mMol n-Butyllithium) in 30 ml abs. Tet-

rahydrofuran gegeben. Das Gemisch wurde 2 h lang unter Rückfluß erhitzt, dann die Hälfte des Lösungsmittels abdestilliert, mit 30 ml Wasser versetzt und 5 mal mit je 15 ml n-Pentan ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Extrakte wurde das Lösungsmittel über eine kurze Füllkörperkolonne abdestilliert, das Produkt gaschromatographisch gereinigt. (1,5 m; 4,5 % SE 30 auf Chromosorb G; 120°C; 1,1 atm N_2). Man erhielt 0,95 g (31 %) 23.

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 2 ($CDCl_3$):

δ = 0,6 bis 1,6 (m, 6 H an C-2, C-3, C-4, C-6, C-7); 2,37 (m, 2 H an C-1 und C-5); 4,33 (s, 2 H an C-9)

Dem Spektrum ist zu entnehmen, daß das Material an C-6 und C-7 zu ca. 85 % deuteriert ist.

3. Versuche zur Addition von Difluorcaben an 7,7-Dimethoxynorbornen (36)

a) mit Bromdifluormethyl-triphenylphosphoniumbromid:

3,93 g (15,0 mMol) Triphenylphosphin und 3,57 g (17,0 mMol) Dibromdifluormethan wurden 1 h lang bei RT in 45 ml Triglyme gerührt, dabei fiel das Bromdifluormethyl-triphenylphosphoniumbromid aus. Nun wurden unter N_2 1,54 g (10,0 mMol) Olefin 36 und anschließend frisch geglühtes und gemörsertes wasserfreies Kaliumfluorid hinzugefügt. Nach 25 h wurde vom Ungelösten filtriert. Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum des Filtrats ging hervor, daß keine Carbenaddition an das Olefin stattgefunden hatte, weshalb auf ein weiteres Aufarbeiten des Gemisches verzichtet wurde.

b) mit Phenyl-trifluormethyl-quecksilber:

Ein Gemisch aus 2,00 g (5,7 mMol) Phenyl-trifluormethyl-quecksilber, 2,4 g (16 mMol) trockenem Natriumiodid, 2,5 g (16 mMol) Olefin 36 und 10 ml abs. Benzol wurde unter N_2 bei 80°C 40 h lang heftig gerührt. Anschließend wurde filtriert und vom Filtrat ein ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen, aus dem hervorging, daß keinerlei Umsetzung mit dem Olefin stattgefunden hatte.

4. Versuch zur Addition von Monochlorcarben an 7,7-Dimethoxy-norbornen (36)

Zu 12,32 g (80 mMol) Olefin 36 und 3,40 g (40,o mMol) Methylenchlorid wurden bei -30°C 20 mMol Methyllithium (0,9 molare Lösung in Ether) innerhalb von 2 h hinzugegeben. Danach wurde auf RT erwärmt, mit 30 ml Wasser versetzt und mit Petrolether 40/60 extrahiert. Die Extrakte wurden mit wenig Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. eingedampft. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte, daß keinerlei Carbenaddition an das Olefin eingetreten war; das Ausgangsmaterial wurde nahezu vollständig zurückgewonnen.

5. Versuch zur Diels-Alder-Addition von 1,2-Dichlor-3,3-difluorcyclopropen (45) an 5,5-Diethoxycyclopentadien (46)

Eine Lösung von 5,5-Diethoxycyclopentadien (46) (aus 50 mMol Cyclopentanondiethylketal dargestellt [52]) in 160 ml Petrolether 40/60 wurde aus einem auf -70°C gekühlten Tropftrichter innerhalb 1 h zu einer Lösung von 10,0 g (69 mMol) 1,2-Dichlor-3,3-difluorcyclopropen (45) getropft, die auf 0°C

gekühlt war. Es wurde noch weitere 3 h bei 0°C, dann noch 1 h bei RT gerührt. Das Rohprodukt, das nach Abdestillieren der Lösungsmittel erhalten wurde, zeigte laut ^{1}H-NMR-Spektrum, daß ausschließlich Dimerisierung des 5,5-Diethoxycyclopentadiens eingetreten war, durch Vergleich mit dem Spektrum einer Probe, der kein 1,2-Dichlor-3,3-difluorcyclopropen (45) zugesetzt worden war.

6. Versuch zur Umsetzung von 3,3-Difluorcyclopropen (49) mit 5,5-Dimethoxy-tetrachlorocyclopentadien

0,5 ml 3,3-Difluorocyclopropen (49)[53]) und 0,5 ml 5,5-Dimethoxytetrachlorcyclopentadien (jeweils frisch destilliert) wurden in einem NMR-Meßröhrchen eingeschmolzen. Da das Gemisch nach 15 h bei RT keine Veränderung zeigte, wurde die Probe in einem Ölbad allmählich gesteigerter Temperatur ausgesetzt. Dabei ergab sich, daß sich das Difluorcyclopropen allmählich zersetzte, während sich gleichzeitig an der Gefäßwand ein brauner Nd. absetzte. Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum ging eindeutig hervor, daß eine Diels-Alder-Reaktion im gewünschten Sinne nicht eingetreten war. Das 3,3-Difluorcyclopropen beginnt offensichtlich bei 40°C-50°C zu polymerisieren.
Einer zweiten, gleichartigen Probe wurde eine Spatelspitze Natriumcarbonat, einer dritten Hydrochinon zugesetzt, beides konnte jedoch die Polymerisation nicht verhindern.

7. Versuch zur Umsetzung von 3,3-Difluorcyclopropen (49) mit 5,5-Diethoxycyclopentadien (46)

Zu einer Lösung von 46 (hergestellt [52]) aus 30 mMol Cyclopentanondiethylketal) in 110 ml Petrolether 40/60 wurden bei -70°C 4,1 g (53 mMol) 49 gegeben und die Mischung über mehrere h auf RT erwärmt. Nach 14 h wurden alle flüchtigen Bestandteile im Wasserstrahlvakuum bei RT verdampft. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des so erhaltenen Rohproduktes zeigte nur Signale des Dimerisierungsproduktes 47; ein Diels-Alder-Addukt mit 49 war nicht entstanden.

8. Darstellung von 2-endo-Brom-3-exo-dicyanmethyl-7,7-dimethoxynorbornan (52)

Eine Lösung von 13,2 g (80 mMol) 7,7-Dimethoxynorbornan (36) und 6,0 g (41 mMol) Brommalonsäuredinitril in 0,8 l abs. Methylenchlorid wurden in einer Belichtungsappatatur 6 h lang bei 23°C mit UV-Licht bestrahlt *). Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels blieb ein braunes Öl zurück, aus dem durch Kristallisation aus Tetrachlormethan 9,3 g (75 %) 52 als hellgelbe Kristalle gewonnen wurden.

*) NORMAG-Umlauf-Belichtungsapparatur mit Quarzbrenner TQ 718 (ohne Filter)

Schmp: 126-127°C

C-H-Bestimmung: $C_{12}H_{15}BrN_2O_2$ MG = 299,17

Ber.: C 48,17 H 5,05 N 9,36

Gef.: C 48,36 H 4,94 N 9,20

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 3 ($CDCl_3$):

δ = 1,1 bis 2,7 (m, 6 H an C-1, C-4, C-5, C-6); 2,47 (d,J = 4,8 Hz von d,J = 11 Hz, 1 H an C-3); 3,3 (s, 6 H); 4,13 (t,J = 4,4 Hz, 1 H anC-2); 4,3 (d, J = 11 Hz. 1 H).

IR-Spektrum Nr. 1 (KBr)

3500, 3040 bis 2860, 2260, 1465, 1330, 1215, 1115, 1080, 1065, 995, 790, 730 cm^{-1}.

9. Versuch zur Umsetzng von 2,3-exo-Epoxy-7,7-dimethoxy-norbornan (54) mit Dicyanmethyl-Natrium

Eine Lösung von 1,19 g (18,0 mMol) Malodinitril in 15 ml Dimethylsulfoxid wurde unter N_2 innerhalb von 30 Min. mit 0,2 g (8 mMol) Natriumhydrid versetzt. Nach weiteren 30 Min. Rühren bei RT wurden 1,25 g (7,3 mMol) Epoxid 54 hinzugegeben und über Nacht bei 60°C weitergerührt. Anschließend wurde auf 30 g Eis gegossen, mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert, die Extrakte getrocknet und i.Vak. eingeengt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte ausschließlich die Signale der Ausgangssubstanzen.

10. Versuch zur Umsetzung von 2,3-exo-Epoxy-7,7-dimethoxynorbornan (54) mit Cyanomethyl-Natrium

Zu einer Lösung von 1,7 g (10 mMol) Epoxid 54 und 1,0 g (20 mMol) Acetonitril in 10 ml abs. Benzol wurde 1,0 g (25 mMol) Natriumhydrid gegeben und unter heftigem Rühren

3 h lang auf 80°C erhitzt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des rohen Produktgemisches, das man nach Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels erhielt, zeigte nur Signale des Ausgangsmaterials.

11. Darstellung von 1,1-Dibrom-3,3-dicyanpropan (56)

In eine Belichtungsapparatur *), die mit einem auf -10°C gekühlten Rückflußkühler versehen war, wurde eine Lösung von 14 ml (ca. 200 mMol) Vinylbromid und 14,5 g (100 mMol) Brommalonsäuredinitril in 450 ml abs. Methylenchlorid gegeben, 6 h lang bei 20-25°C belichtet und anschließend überschüssiges Vinylbromid und Lösungsmittel abdestilliert. Da laut NMR-Spektrum nur ein Umsatz zu ca. 35 % stattgefunden hatte, wurde das Rohprodukt erneut in wenig Methylenchlorid gelöst, mit ges. Natriumhydrogensulfit-Lösung geschüttelt, um unumgesetztes Brommalonsäuredinitril zu reduzieren, und schließlich durch Destillation gereinigt (Sdp. 110°C/10^{-3} Torr). Man erhielt so 6,8 g (27 % bezogen auf Brommalonsäuredinitril) 56 als gelbes Öl.

*) NORMAG-Umlauf-Belichtungsapparatur mit Quarzbrenner TQ 718 (ohne Filter)

C-H-Bestimmung: $C_5H_4Br_2N_2$ MG = 251,94

Ber.: C 23,84 H 1,60 N 11,12

Gef.: C 23,67 H 1,55 N 11,19

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 4 ($CDCl_3$):

δ = 3,18 (t,J = 7,6 Hz, 2 H); 4,28 (t,J = 8 Hz, 1 H); 5,97 (t,J = 7 Hz, 1H)

IR-Spektrum Nr. 2 (Film)

3000, 2900, 2250, 1430, 1230, 1180, 1150, 1030, 960, 690 cm^{-1}.

12. Darstellung von 1-Brom-2,2-dicyan-cyclopropan (57)

Zu einer Lösung von 2,5 g (10 mMol) 1,1-Dibrom-3,3-dicyan-propan (56) in ca. 40 ml Methylenchlorid wurden bei 5 - 10°C innerhalb von 10 Min. 1,1 g (11 mMol) Triethylamin zugetropft. Nach weiteren 10 Min. bei 5°C wurde 3mal mit je 15 ml 1n HCl gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt. Man erhielt so 1,4 g (84 %) rohes 1-Brom-2,2-dicyan-cyclopropan (57) als dunkelbraunen Feststoff, der laut NMR-Spektrum sehr rein anfiel. Eine Probe wurde durch Kristallisieren aus Tetrachlormethan analysenrein erhalten.

Schmp. (CCl_4): 56-57°C

C-H-Bestimmung: $C_5H_3BrN_2$ MG = 171,01

Ber.: C 35,12 H 1,77 N 16,38

Gef.: C 34,91 H 1,72 N 16,23

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 5 ($CDCl_3$):

δ = 2,1 (t, J=3,8 Hz, 1H); 2,4 (t, J=3,8 Hz, 1H); 3,8 (t, J=3,8 Hz, 1H)

IR-Spektrum Nr. 3 (Film)

3100, 2300, 1300, 1200, 1085, 1000 cm^{-1}.

13. Umsetzung von 1-Brom-2,2-dicyan-cyclopropan (57) mit Natriumhydrid

Eine Spatelspitze Natriumhydrid wurde unter N_2 in eine Mischung aus n-Pentan und Diethylether gegeben und heftig gerührt. Ca. 200 mg 57 wurden hinzugefügt, wobei geringfügige Gasentwicklung zu beobachten war. Nach 30 Min. wurde vom Bodenkörper abgehebert und das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte zu über 90% Umsetzung zum isomeren 3-Brom-1,1-dicyanpropen (58) an, das bei 100°C/10^{-3} Torr destilliert wurde.

C-H-Bestimmung: $C_5H_3BrN_2$ MG = 171,01

Ber.: C 35,12 H 1,77 N 16,38

Gef.: C 34,49 H 1,64 N 16,48

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 6 ($CDCl_3$):

δ = 4,30 (d, J=4,3 Hz, 2H); 7,53 (t, J=4,3 Hz, 1H);

IR-Spektrum Nr.4 (Film)

3050, 2250, 1605, 1430, 1335, 1220, 920, cm^{-1}.

14. Darstellung von 2,3-Epoxy-7,7-diethoxy-norbornan (64)

Zu einer gerührten Aufschlämmung von 3,7 g 70% m-Chlorperbenzoesäure (15mMol) in 40 ml Benzol wurden bei 0°C 1,82 g (10,0 mMol) 7,7-Diethoxynorbornen gegeben und das Gemisch 3 Tage lang bei -3°C aufbewahrt. Dann wurde mit 30 ml 1n NaOH geschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt. Man erhielt 1,86 g (94%) ro-

hes Epoxid 64 , von dem eine Probe gaschromatographisch gereinigt wurde (1,2 m-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, 700 ml/Min. N_2 , 155°C).

C-H-Bestimmung: $C_{11}H_{18}O_3$ MG = 198,26

Ber.: C 66,64 H 9,15

Gef.: C 66,70 H 9,20

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 7 ($CDCl_3$):

δ = 1,18 (t, J=7,3 Hz, 3H); 1,23 (t, J=7,3 Hz, 3H); 1,1 bis 2,1 (m, 4H); 2,53 (m, 2H an C-1 und C-4); 3,33 (s, 2H an C-2 und C-3); 3,57 (q, J=7,3 Hz, 2H); 3,60 (q, J=7,3 Hz, 2H).

IR-Spektrum Nr. 5 (Film)

3050 - 2880, 1470, 1390, 1305, 1200, 1140, 1100, 1070, 980 cm^{-1}.

15. Versuche zur Epoxidierung von 7-anti-Hydroxy-7-syn-methylnorbornen (67)

2,05 g (16,5 mMol) Olefin 67 in 60 ml Benzol wurden mit 5,8 g (23 mMol) 70 % m-Chlorperbenzoesäure versetzt und 3 Tage bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde zweimal mit je 35 ml 10 % NaOH gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt. Neben wenig nicht identifiziertem Produkt wurde der größte Teil des Ausgangsmaterials zurückgewonnen.

In einem anderen Versuch wurde das Olefin 67 in analoger Weise mit 35 % Peressigsäure in Methylenchlorid unter Zusatz von Natriumcarbonat behandelt. Auch hierbei trat keine Epoxidierung ein.

16. Darstellung von 7-anti-Acetoxy-7-syn-methyl-norbornen (68)

1,24 g (10,0 mMol) 7-anti-Hydroxy-7-syn-methyl-norbornen (67)[66]) wurden in 15 ml Pyridin gelöst und mit 6 ml Acetanhydrid versetzt. Nach 3 Tagen bei RT wurden 30 ml Wasser zugesetzt und 3 mal mit 15 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach Waschen der Extrakte wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum des so erhaltenen Rohprodukts ließ sich abschätzen, daß neben ca. 30 % Ausgangsmaterial zu 70 % das Acetat (68) entstanden war. Die Trennung erfolgte durch Kugelrohr-Destillation bei 70°C/10^{-3} Torr. Man erhielt so 0,85 g (51 %) 68, von dem eine Probe gaschromatographisch gereinigt wurde (1,2 m-Säule mit 4,5 % SE 30 auf Chromosorb G, 180 ml/min He, 115°C)

C-H-Bestimmung : $C_{10}H_{14}O_2$ MG = 166,22

Ber.: C 72,26 H 8,49

Gef.: C 72,06 H 8,47

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 8 ($CDCl_3$)

δ = 0,8 bis 2,1 (m, 4 H an C-5 und C-6); 1,48 (s, 3 H); 2,02 (s, 3 H); 2,95 (m, 2 H an C-1 und C-4); 6,03 (t, 2 H an C-2 und C-3).

17. Epoxidierung von 7-anti-Acetoxy-7-syn-methyl-norbornen (68)

1,7 g (10 mMol) 68, gelöst in 30 ml Benzol, wurde mit 4,9 g (20 mMol) 70 % m-Chlorperbenzoesäure 3 Tage lang bei RT ge-

rührt, wobei jeweils nach 24 h weitere 2,5 g (10 mMol) Persäure hinzugefügt wurden. Zur Aufarbeitung wurde 2 mal mit je 30 ml 10 % NaOH, dann mit Wasser gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. eingedampft. Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 9 des Rohprodukts war zu ersehen, daß neben ca. 5 % Ausgangsmaterial hauptsächlich zwei Substanzen im Verhältnis von ca. 80 % zu 20 % vorlagen, die wir als endo- und exo-Epoxid 69 betrachteten. Die Produkte erwiesen sich als thermisch sehr labil, sie ließen sich nicht unzersetzt destillieren oder gaschromatographisch reinigen und wurden deshalb im Rohzustand weiterverarbeitet.

18. Darstellung von 2,3-endo-Epoxy-7-anti-hydroxy-7-syn-methylnorbornan (70)

1,4 g (ca. 7 mMol) verunreinigtes 2,3-endo-Epoxy-7-anti-acetoxy-7-syn-methyl-norbornan (69) wurde unter N_2 in 30 ml abs. Methanol gelöst und mit ca. 0,5 g wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. 30 Min. lang wurde heftig gerührt, dann bei RT i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde mit 30 ml Methylenchlorid kräftig durchgeschüttelt, dann wurde filtriert und die Lösung erneut i.Vak. eingeengt. Als Rohprodukt wurde eine gelbe Kristallmasse erhalten, aus der sich durch Sublimation bei 60°C/ $5 \cdot 10^{-3}$ Torr 770 mg (78 %) 70 gewinnen ließ.

Schmp.: 92-93°C

C-H-Bestimmung : $C_8H_{12}O_2$ MG = 140,18

Ber.: C 68,55 H 8,63

Gef.: C 68,37 H 8,66

19. Versuche zur Dehydratisierung von 2,3-endo-Epoxy-7-anti-hydroxy-7-syn-methylnorbornan (70)

a. mit Hexamethyl-phosphorsäuretriamid (HMPT)

46 mg (0,33 mMol) des Alkohols 70 und 200 mg (1,12 mMol) HMPT wurden im NMR-Rohr eingeschmolzen. Während das Gemisch im Ölbad auf allmählich gesteigerte Temperatur erhitzt wurde, wurde hin und wieder ein Spektrum aufgenommen. Es zeigte sich durch Ausbleiben olefischer Signale, daß keine Dehydratisierung eingetreten war. Während das Ausgangsmaterial bei 150°C über mehrere Stunden stabil blieb, trat bei 180°C nach ca. 30 Min. merkliche Zersetzung des Materials ein.

b. mit Dimethylsulfoxid (DMSO)

140 mg (1,0 mMol) Alkohol 70 und 590 mg (7,0 mMol) DMSO-d_6 wurden in ein NMR-Rohr eingeschmolzen und auf 185°C erhitzt. Die Signale des Ausgangsmaterials verschwanden innerhalb von 7 h, jedoch konnten das Entstehen von olefinischen Signalen nicht beobachtet werden. Es ist also offensichtlich keine Eliminierung eingetreten.

c. mit Phosphoroxychlorid und Pyridin

140 mg (1 mMol) Alkohol 70 wurden in 0,5 ml Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 770 mg (5 mMol) Phosphoroxychlorid versetzt. Nach 1 h Rühren bei RT wurde mit 10 ml H_2O versetzt, dreimal mit Methylenchlorid extrahiert, mit gesättigter Ammonchlorid-Lösung gewaschen, getrocknet und bei Nor-

maldruck eingeengt. Im NMR-Spektrum des so erhaltenen Rohprodukts waren keine Signale des Ausgangsmaterials mehr zu erkennen, aber auch im olefinischen Bereich fehlte jedes Signal. Das gewünschte Produkt war also nicht entstanden.

d. mit Methoxycarbonylimidosulfonyl-triethylammonium-betain (72)

1,12 g (8 mMol) Alkohol 70 wurden in 10 ml abs. Acetonitril gelöst und tropfenweise zu einer Lösung von 2,38 g (10 mMol) des Innersalz 72 in 10 ml abs. Acetonitril gegeben. Danach wurde 1 h lang bei 50°C gerührt, dann mit 15 ml Wasser versetzt und dreimal mit Ether extrahiert. Die organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und bei Normaldruck eingeengt. Im NMR-Spektrum des so erhaltenen Rohprodukts erschien kein Resonanzsignal im olefinischen Bereich, aus dem übrigen Spektrum war auf Zerstörung des Ausgangamaterials zu schließen.

e. nach Scheffold [72])

46 mg (0,33 mMol) Alkohol 70 und 210 mg (0,4 mMol) des Dicyclohexylcarbodiimidium-fluorsulfonats 75 wurden in 0,5 ml abs. Toluol gelöst und in einem NMR-Rohr eingeschmolzen. Die Mischung wurde auf 110°C erhitzt, wobei von Zeit zu Zeit ein NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Es zeigte sich, daß nach ca. 1 h die Signale des Ausgangsmaterials verschwunden, jedoch auch nach weiteren 18 h keine olefinischen Signale entstanden waren. Eliminierung zum Alken war also offensichtlich nicht eingetreten.

f. mit Triphenylphosphin und Tetrachlormethan

0,94 g (6,7 mMol) des Alkohols 70 und 2,1 g (8 mMol) Tri-

phenylphosphin wurden in ca. 25 ml Acetonitril gelöst und nach Zugabe von 0,81 g (8,0 mMol) Triethylamin zum Sieden erhitzt. Nun wurden 1,23 g (8,0 mMol) Tetrachlormethan hinzugefügt und weitere 3 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das Gemisch im Wasserstrahlvakuum eingeengt und im Ölpumpenvakuum von nichtflüchtigen Bestandteilen getrennt. Daß bei der Reaktion keine Eliminierung eingetreten war, ging aus dem NMR-Spektrum des so erhaltenen farblosen Öles hervor, in dem keine olefinischen Signale zu sehen waren. Das Hauptprodukt wurde gaschromatographisch abgetrennt (1,5 m-Säule mit 5 % SE 30 auf Chromosorb G, ca. 200 ml/Min. He, 120°C). Man erhielt 127 mg (11,9 %) einer Kristallmasse, die sich am Licht allmählich dunkel färbte.

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 11 ($CDCl_3$):

δ = 1,3-2,0 (m, 4 H); 1,8 (s, 3 H); 2,2 (m, 2 H); 3,6 (m, 2 H).

20. Umsetzung von 2,3-endo-Epoxy-7-anti-hydroxy-7-syn-methylnorbornan (70) mit Triphenylphosphit und Brom

0,7 g (5 mMol) des Alkohol 70 wurden in 1,55 g (5 mMol) frisch destilliertem Triphenylphosphit gelöst, dann wurde mit einer Spritze langsam 0,8 g (5 mMol) Brom zudosiert. Nach 30 Min. bei RT wurde das Produkt im Ölpumpenvakuum umkondensiert; das NMR-Spektrum des erhaltenen Rohprodukts zeigte völlige Zerstörung des Reaktionsgutes.

21. Versuch zur Tosylierung von 2,3-endo-Epoxy-7-anti-hydroxy-7-syn-methylnorbornan (70)

Zu einer Lösung von 0,98 g (7,0 mMol) des Alkohols 70 in ca. 15 ml abs. Tetrahydrofuran gab man bei 5-10°C 5,3 ml einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan (8 mMol), rührte 30 Min. lang und setzte bei 5-10°C eine Lösung von 1,7 g (9 mMol) Tosylchlorid in 10 ml abs. Tetrahydrofuran hinzu. Das Gemisch wurde 3 h lang bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Tetrahydrofuran i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit Ether behandelt und diese etherische Lösung mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Das so erhaltene hellgelbe Öl wurde durch Umkondensieren im Hochvakuum von nichtflüchtigen Anteilen getrennt und gaschromatographisch gereinigt (1,5m-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, ca. 200 ml/Min. He , 120°C). Man erhielt 380 mg einer farblosen Kristallmasse (34,3%), die sich am Licht allmählich dunkel färbte.

Schmp.: 87 -90°C

C-H-Bestimmung: $C_8H_{11}ClO$ MG = 158,63

Ber.: C 60,57 H 6,99

Gef.: C 60,14 H 7,03

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 12 ($CDCl_3$):

δ = 1,3-2,0 (m,4 H); 1,8 (s, 3 H); 2,2 (m, 2 H); 3,6 (m, 2 H).

IR-Spektrum Nr. 7 (KBr):

2930 cm^{-1} (s), 2830 (m), 1370 (s), 1260 (m), 1150 (s), 1060 (m), 850 (m)

Massenspektrum Nr. 2 (70 eV): 123,2 (39,4 %), 104,2 (22,5 %), 102,2 (87,2 %), 101,3 (63,9 %), 95,2 (68,1 %), 93,2 (100,0 %), 81,2 (53,0 %), 80,2 (32,7 %), 77,2 (23,0 %), 67,3 (48,8 %), 55,3 (34,0 %), 53,5 (34,6 %), 41,4 (37,3 %), 26,8 (24,1 %).

22. Umsetzung von 7-Chlor-7-methyl-2,3-endo-epoxy-norbornan (77) mit 1,5-Diaza-bicyclo[5.4.0]undecen-5 (DBU)

210 mg (1,32 mMol) der Chlorverbindung 77 und 201 mg (1,32 mMol) DBU wurden in ein NMR-Rohr gegeben. Obwohl beim Durchmischen beider Substanzen sofort Dunkelfärbung auftrat, konnten im NMR-Spektrum nur die Signale der Reaktanden beobachtet werden. Eine Dehydrochlorierung zum Olefin trat auch nach längerem Erwärmen und allmählicher Temperatursteigerung nicht ein, selbst nach 20 h bei 90°C und weiteren 5 h bei 110°C entstanden im Bereich von 4 bis 7 ppm keine neuen Signale.

23. Versuche zur Umsetzung von 7,7-Dimethoxy-2,3-exo-epoxy-norbornan (54) mit Natriumazid

Eine Lösung von 1,36 g (8 mMol) Epoxid 54 und 3,25 g (50 mMol) Natriumazid wurden in 30 ml Aceton/Wasser (1:1) 3 Tage lang unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wurde i.Vak. eingedampft, der Rückstand mit Chloroform extrahiert, filtriert und erneut eingedampft. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des so erhaltenen Öles zeigte nur die Signale der Ausgangsverbindung, eine Reaktion war also nicht eingetreten.

In einem zweiten Versuch wurde als Lösungsmittel ein Dioxan-Wasser-Gemisch (5:1) eingesetzt und 40 h lang gekocht; auch dabei wurde nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

24. Darstellung von 8-Methylen-bicyclo[3.2.1]octan (86)

Eine Lösung von 790 mg (6,4 mMol) Bicyclo[3.2.1]octan-8-on (85) [82]) in 10 ml abs. Tetrahydrofuran wurde unter N_2 zu einer Lösung von 8,0 mMol Triphenylphosphoniummethylid (aus 3,23 g Methyltriphenylphosphoniumiodid und 8,0 mMol n-Butyllithium) in 20 ml Tetrahydrofuran gegeben, das Gemisch 1,5 h lang gekocht, sodann 15 ml Lösungsmittel abdestilliert und anschließend mit 80 ml Wasser versetzt. Nun wurde 3 mal mit je 20 ml n-Pentan extrahiert, die Extrakte mit wenig Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde über eine kurze Füllkörperkolonne abdestilliert, das Produkt gaschromatographisch gereinigt (2 m-Säule mit 5 % SE 30 auf Chromosorb G, ca. 500 ml/Min. N_2, 105°C). Man erhielt so 630 mg (82 %) 8-Methylen-bicyclo[3.2.1]octan (86) vom Siedepunkt

Sdp.: 55-58°C/32 Torr

C-H-Bestimmung: C_9H_{14} MG = 122,21

Ber.: C 88,45 H 11,55

Gef.: C 88,60 H 11,56

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 13 ($CDCl_3$):

δ = 1,33 bis 1,9 (m, 10 H); 2,50 (m, 2 H an C-1 und C-5); 4,67 (s, 2 H an C-9)

IR-Spektrum Nr. 7 (Film)

3120, 3040 bis 2866, 1680, 1450, 880, 680 cm^{-1}

^{13}C-NMR-Spektrum Nr. 1 ($CDCl_3$)

δ = 161,6 (s); 98,0 (t); 42,1 (d); 36,1 (t); 27,7 (t); 18,7 (t).

PE-Spektrum Nr. 1:

IP_v = 8,99; 9,04; 10,33; 10,72 eV.

25. Versuche zur Epoxidierung von 8-Methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

a. mit m-Chlor-perbenzoesäure

Zu einer Lösung von 1,2 g (10 mMol) Olefin 14 in 90 ml Methylenchlorid, in der 2,6 g (25 mMol) wasserfreies Natriumcarbonat aufgeschlämmt waren, wurden unter schnellem Rühren bei 0°C 4,4 g 70 % m-Chlorperbenzoesäure (18 mMol) gegeben. Nach 30 Min. wurde vom Feststoff filtriert, die Lösung 3 mal mit 10 % KOH, dann mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt. Aus dem NMR-Spektrum der so erhaltenen zähen Masse ging hervor, daß sich das Olefin vollständig umgesetzt hatte, jedoch war offensichtlich kein Epoxid entstanden.

b. mit tert.-Butylhydroperoxid und Vanadylacetylacetonat

1,20 g (10 mMol) Olefin 14 und 0,2 g (0,7 mMol) Vanadylacetylacetonat wurden in 75 ml abs. Benzol gelöst. Zu der kochenden Lösung wurden tropfenweise 11 mMol (1,24 g der 80 % Lösung) tert.-Butylhydroperoxid gegeben. Nach 3 h wurde auf RT gekühlt und nach Zusatz von 3,9 ml Acetanhy-

drid in 5,5 ml Pyridin 2 h lang gerührt und dann auf Eis gegossen. Die organische Phase wurde gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt. Laut NMR-Spektrum hatte keinerlei Umsetzung stattgefunden.

c. mit tert.-Butylhydroperoxid und Molybdänhexacarbonyl

Auch die Verwendung von Molybdänhexacarbonol als Katalysator führte unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wie unter b. nicht zur Epoxidierung des Olefins 14.

26. Versuch zur Addition von Phenylazid und p-Nitrophenylazid an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

1,20 g (10 mMol) Olefin 14 und 1,20 g (10 mMol) Phenylazid wurden 5 h lang in n-Hexan unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des erhaltenen Öles zeigte, daß keinerlei Umsetzung stattgefunden hatte.
Auch nach vierstündigem Kochen von 1,20 g (10 mMol) Olefin 14 mit 1,64 g (10 mMol) p-Nitrophenylazid in n-Hexan zeigte das ^{1}H-NMR-Spektrum des erhaltenen Rohprodukts nur die Signale der Ausgangsmaterialien.

27. Versuche zur Addition von N-Methyl-C-methoxycarbonylmethyl-C-methoxycarbonyl-nitron (90) und N-Phenyl-C-benzoyl-nitron (91) an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

2,1 g (25 mMol) Methylhydroxylamin-hydrochlorid wurden in einem Scheidetrichter mit 20 ml Natriumcarbonatlösung ge-

schüttelt, das freiwerdende Methylhydroxylamin mit 3 x 20 ml Ether extrahiert. Dazu wurden 3,0 g (21 mMol) Acetylendicarbonsäuredimethylester gegeben und diese Lösung 1 h lang bei RT gerührt. Nach Zugabe von 1,2 g (10 mMol) Olefin 14 wurde 4 h lang unter Rückfluß erwärmt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i.Vak. zeigte das ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts, daß keine Umsetzung mit dem Olefin stattgefunden hatte.

0,6 g (5 mMol) Olefin 14 wurden unter N_2 zusammen mit 2,24 g (10,0 mMol) des Nitrons 91 in 20 ml Benzol 4 h lang unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i.Vak. war aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum zu erkennen, daß keine Umsetzung stattgefunden hatte.

28. Umsetzung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit Diphenylketen (92)

2,0 g Olefin (17 mMol) wurden bei RT unter N_2 zu einer Lösung von 5,04 g (26,1 mMol) Diphenylketen in 5 ml abs. Acetonitril gegeben, die Lösung anschließend 3 Tage lang auf 40-45°C erwärmt. Dann wurde das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und über Aluminiumoxid (neutral) filtriert. Nach dem Eindampfen des Filtrats blieben 4,27 g (82 %) des Gemisches der Additionsprodukte endo-Tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-spiro-3'-anti(2',2'-diphenyl)cyclobutanon (93) und endo-Tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-spiro-3'-syn-(2',2'-diphenyl)cyclobutanon (94) zurück, die durch fraktionierte Kristallisation aus Petrolether (40/60) getrennt und gereinigt wurden.

(93):

Schmp.: 157-158°C

C-H-Bestimmung: $C_{23}H_{22}O$ MG = 314,44

Ber.: C 87,86 H 7,05

Gef.: C 88,74 H 7 10

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 14 (CCl_4):

δ = 0,5-2,0 (m, 8 H an C-2, C-3, C-4, C-6, C-7); 2,17 (m, 2 H an C-1 und C-5); 3,33 (s, 2H an C-4'); 7,0 (m, 10 H).

(94):

Schmp.: 108-109°C

C-H-Bestimmung: $C_{23}H_{22}O$ MG = 314,44

Ber.: C 87,86 H 7.05

Gef.: C 87,85 H 6.95

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 15 (CCl_4):

δ = 0,6-1,5 (m, 8 H an C-2, C-3, C-4, C-6, C-7); 2,43 (m, 2 H an C-1, C-5); 3,20 (s, 2 H an C-4'); 7,17 (m, 10 H)!

Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 16 des Gemisches beider Produkte ließ sich durch Integration ein Mengenverhältnis von 24 % (93) zu 76 % (94) ermitteln.

29. Versuche zur Umsetzung von 8-Methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit Ketenen

a. mit Dimethylketen (96):

Eine Lösung von 1,20 g (10,0 mMol) Olefin 14 und ca. 1 g

(ca. 15 mMol) Dimethylketen (96)[96]) in 10 ml Acetonitril wurde bei -60°C gerührt und dabei langsam auf RT erwärmt. Nach 4 h bei RT wurde das Lösungsmittel i.Vak. abgedampft. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des so erhaltenen Produktgemisches zeigte, daß eine Umsetzung mit der Methylenverbindung nicht eingetreten war.

b. mit Monochlorketen (97):

Zu einer siedenden Lösung von 1,2 g (10 mMol) Olefin 14 und 3,4 g (30 mMol) Chloressigsäurechlorid in n-Hexan wurden unter raschem Rühren mit einer Spritze 5,5 ml (40 mMol) Triethylamin innerhalb von 45 Min. eindosiert. Zur Aufarbeitung wurde das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abfiltriert und das Filtrat i.Vak. eingeengt. Aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts wurde ersichtlich, daß eine Umsetzung mit dem Olefin 14 nicht eingetreten war.

c. mit Dichlorketen (98)

Bei der 29.b. analogen Umsetzung mit Dichloressigsäurechlorid konnte ebenfalls keine Additionsreaktion festgestellt werden, auch hier blieb das Olefin 14 vollständig erhalten.

30. Versuch zur Addition von N-Carbonylsulfamidsäurechlorid (CSI) (99) an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

Zu einer Lösung von 1,2 g (10 mMol) Olefin 14 in 40 ml abs. Ether wurden innerhalb 1 h mit einer Spritze 1,56 g (11,0 mMol) CSI (99) eindosiert. Es war zu beobachten, daß sich bei der Zugabe des Reagens ein feiner weißer Feststoff abschied, der im Laufe der darauffolgenden Minuten zu einer

zähen gelben Masse agglomerierte, die auch in anderen Lösungsmitteln unlöslich war. Verwendung von Dichlormethan anstelle des Ethers brachte keine Änderung des Reaktionsverlaufs.

31. Versuche zur Umsetzung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit Hexachlorcyclopentadien (102) und mit 1,1-Dimethoxytetrachlorcyclopentadien (103)

Die Mischung von 0,60 g (5 mMol) Olefin 14 und 2,7 g (10 mMol) Hexachlorcyclopentadien (102) zeigte nach 10 h bei 110°C im ^{1}H-NMR-Spektrum nur Signale der Ausgangsmaterialien.

Ebenso das Gemisch aus 0,65 g (5 mMol) Olefin 14 und 2,64g (10 mMol) 1,1-Dimethoxytetrachlorcyclopentadien (103): Auch hier trat nach 8-stündigem Erwärmen auf 90°C keinerlei Reaktion ein.

32. Versuch zur Umsetzung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäredimethylester (104)

0,90 g (7,5 mMol) Olefin 14 wurden in ca. 10 ml abs. Dioxan gelöst und mit 0,79 g (4 mMol) 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäuredimethylester (104) versetzt. Da keine Gasentwicklung zu beobachten war, wurde die Reaktionstemperatur allmählich gesteigert; aber selbst nach 2 h bei 100°C hatte keine Umsetzung stattgefunden, wie das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigte. Auch

bei Verwendung von Methylenchlorid oder Tetrachlormethan als Lösungsmittel kam keine Reaktion zustande.

33. Umsetzung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit Quecksilber(II)acetat

Zu einer Lösung von 3,24 g (10 mMol) Quecksilber(II)acetat in 40 ml eines Tetrahydrofuran/Wasser-Gemisches (1:1) wurden bei RT 1,20 g (10 mMol) Olefin 14 gegeben. Die Lösung färbte sich daraufhin grau. Nach einer h Rühren bei RT wurden nacheinander 10 ml 3n NaOH und 10 ml 0,5 m Natriumborhydrid in 3n NaOH hinzugefügt, weitere 30 Min. gerührt, dann mit Petrolether 40/60 extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit wenig Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. eingedampft. Man erhielt 1,1 g (81 %) 8-Methylen-bicyclo[3.2.1]octan-2-ol (106), das durch Sublimation (40°C/10^{-3} Torr) gereinigt wurde. Eine Probe wurde nach gaschromatographischer Reinigung (1,5 m-Säule mit Carbowax 20 M, 200 ml/Min. He, 160°C) analysenrein erhalten.

Schmp.: 61-62°C

C-H-Bestimmung: $C_9H_{14}O$ MG = 138,21

Ber.: C 78,21 H 10,21

Gef.: C 78,06 H 10,70

Massenspektrum Nr. 2 (70 eV):

m/e = 138 (M^+, 4,3 %), 120 (13,8 %), 105 (7,9 %), 95 (9,8 %) 94 (100 %), 92 (19,4 %), 91 (18,5 %), 81 (51,8 %), 79 (52,7 %), 77(11,0 %), 67 (10,6 %).

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 17 ($CDCl_3$):

δ = 1,1.2,1 (m, 8 H an C-3, C-4, C-6, C-7); 2,1 (s, OH);

2,50 (m, 2 H an C-1 und C-5); 3,83 (m, 1 H an C-2); 4,77 (s, 2 H an C-9).

IR-Spektrum Nr. 8 (KBr):

3620, 3400, 3080.2860, 1670, 1450, 1140, 1050, 1010, 880 cm^{-1}.

34. Addition von Dichlorcarben an 8-Methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

Zu einer Lösung von 1,2 g (10 mMol) Olefin 14 in 12 g Chloroform wurden 20 ml 50 % NaOH und 0,4 g Benzyltriethylammoniumchlorid gegeben, das Gemisch 4 h lang bei 40°C schnell gerührt. Danach wurde mit 50 ml Wasser verdünnt und 3 mal mit ca. 10 ml Chloroform extrahiert. Die Extrakte wurden gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt. Zurück blieben 1,87 g (92 %) rohes Produktgemisch, aus dessen ^{1}H-NMR-Spektrum hervorging, daß die Umsetzung vollständig verlaufen war.
Die gaschromatographische Analyse (100 m Kapillarsäule mit Carbowax 20 M, 3,5 atm He, 150°C) ergab ein Mengenverhältnis von 57 % endo-Tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-spiro-anti-2;2'-dichlorocyclopropan (107) und 43 % endo-Tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$] octan-8-spiro-syn-2',2'-dichlorocyclopropan (108).
107 vom Schmp. 72-74°C wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Tetrachlormethan rein erhalten, während 108 nicht vollständig von Beimengungen des anderen Isomeren befreit werden konnte.

C-H-Bestimmung: $C_{10}H_{12}Cl_2$ MG = 203,11

Ber.: C 59 13 H 5,96

Gef.: C 58,63 H 5,99

(107) ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 18 (CCl_4):

δ = 0,65-1,8 (m, 8 H an C-2, C-3, C-4, C-6, C-7); 1,63 (s, 2 H an C-3'); 1,95 (m, 2 H an C-1 und C-5).

(108) ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 19 (CCl_4):

δ = 0,65-1,8 (m, 8 H an C-2, C-3, C-4, C-6, C-7); 1.36 (s, 2 H an C-3'); 1,95 (m,2 H an C-1 und C-5).

35. Addition von Dichlorcarben an 3,3-Dimethyl-8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19)

In gleicher Weise wie unter 34. beschrieben, wurden 1,48 g (10,0 mMol) Olefin 19 mit Dichlorcarben umgesetzt: Man erhielt 2,00 g (87 %) des Gemisches der isomeren Addukte 3,3-Dimethyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-spiro-anti-2',2'-dichlorocyclopropan (109) und 3,3-Dimethyl-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-spiro-syn-2',2'-dichlorocyclopropan (110), das sich präparativ nicht trennen ließ. Die gaschromatographische Analyse (100 m UCON-Polypropylenglycol-Kapillarsäule, 3,5 atm N_2, 150°C) ergab ein Produktverhältnis von 62,5 % 109 zu 37,5 % 110. Eine Probe des Gemischs wurde nach gaschromatographischer Reinigung analysenrein erhalten (1,5 m-Säule mit SE 30 auf Chromosorb G, 200 ml/Min. He, 180-190°C).

C-H-Bestimmung : $C_{12}H_{16}Cl_2$ MG = 231,16

Ber.: C 62,35 H 6,98

Gef.: C 62,46 H 6,98

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 20 ($CDCl_3$) des Produktgemisches:

δ = 0,87 s; 0,96 s; 1,21 t; 1,4 s; 1,47 m; 1,57 s; 1,63 s; 1,79 m; 1,87 s; 2,13 m.

IR-Spektrum Nr. 9 (Film) des Produktgemisches:

3100-2900. 1650, 1455, 1035, 960, 750 cm^{-1}.

36. Addition von Dibromcarben an 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

Analog zu 34. wurden 1,20 (10 mMol) Olefin 14 mit 0,1 g Benzyltriethylammoniumchlorid in 26 g Bromoform und 21 g 50 % NaOH gerührt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 1,26 g (43 %) des Gemisches der Isomeren endo-Tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-spiro-anti-2',2'-dibromcyclopropan (111) und endo-Tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-spiro-syn-2',2'-dibromcyclopropan (112). Das Isomerenverhältnis wurde aus dem NMR-Spektrum zu ca. 55 % (111) zu 45 % (112) abgeschätzt, da eine gaschromatographische Bestimmung nicht möglich war.

Eine Probe des Gemisches wurde gaschromatographisch gereinigt (1,5 m-Säule mit 45 % SE 30 auf Chromosorb G, 1,0 atm N_2, 180°C).

Schmp.: 36-38°C

C-H-Bestimmung: $C_{10}H_{12}Br_2$ MG = 292,03

Ber.: C 41,13 H 4,14

Gef.: C 41,39 H 4,20

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 21 ($CDCl_3$) des Gemisches:

δ = 0,5-2,2 m; 1,63 (s, 2 H an C-2' von 112); 1,93 (s, 2 H an C-2' von 111).

37. Addition von Difluorcarben an 8-Methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

3,6 g (30 mMol) Olefin 14 , 4,5 g (30 mMol) getrocknetes Natriumjodid, 3,47 g (10 mMol) Phenyltrifluormethyl-quecksilber und 15 ml abs. Benzol wurden unter N_2 20 h lang bei 80°C gerührt. Anschließend wurde der Feststoff abfiltriert und die Lösung i.Vak. eingedampft. Die gaschromatographische Analyse (100 m-Kapillarsäule mit Carbowax 20M, 3,5 atm N_2, 130°C) des Produktgemisches ergab, daß neben 73% Ausgangsmaterial in 27% Umsatz das Gemisch aus endo-Tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-spiro-anti-2',2'-difluorcyclopropan (113) und endo-Tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-spiro-syn-2',2'-difluorcyclopropan (114) im Mengenverhältnis von 56,7% zu 43,3% entstanden war. Eine Probe des Produktgemisches wurde gaschromatographisch gereinigt (1,5-m-Säule mit 4,5% SE 30 auf Chromosorb G, 0,9 atm N_2, 105°C).

C-H-Bestimmung: $C_{10}H_{12}F_2$ MG = 170,20

Ber.:	C 70,57	H 7,11
Gef.:	C 70,70	H 7,02

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 21 ($CDCl_3$) des Produktgemisches:

δ = 0,5 - 1,8, (m, 10 H), 2,0 (m, 2 H).

^{19}F-NMR-Spektrum Nr. 1 ($CDCl_3$) des Produktgemisches:

δ = -134,8 (t, J=15 Hz); -137,1 (t,J=15 Hz). Die Integration der Signale ergab ein Verhältnis von 44,7% zu 55,3%.

38. Addition von Monomethylcarben an 8-Methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

Zu einer Mischung aus 0,96 g (8,0 mMol) Olefin 14 , 1,7 g (14 mMol) Diethylzink und 15 ml abs. n-Hexan wurden unter N_2 bei RT innerhalb von 45 Min. 6,8 g (24 mMol) 1,1-Dijodethan mit einer Spritze eindosiert. Nach 3 h Rühren wurde das Gemisch langsam in 20 ml verd. HCl getropft, die organische Phase anschließend mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt.

Das Gaschromatogramm (100 m-Kapillarsäule mit UCON-Polypropylenglycol, 3,5 atm N_2, 120°C) zeigte an, daß die Umsetzung zu 88% zu den Carbenaddukten stattgefunden hatte, das Isomerenverhältnis betrug 54,3% endo-Tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-spiro-anti-2'-methyl-cyclopropan (115) zu 45,7% endo-Tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan-8-spiro-syn-2'-methyl-cyclopropan (116). Ein Teil des Produktgemisches wurde nach gaschromatographischer Reinigung (1,5 m-Säule mit 4,5 % SE 30 auf Chromosorb G, 120 ml/Min. He, 100°C) als farbloses Öl analysenrein erhalten.

C-H-Bestimmung: $C_{11}H_{16}$ MG = 148,25

Ber.: C 89,12 H 10,88

Gef.: C 89,14 H 10,85

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 22 ($CDCl_3$):

δ = 0,4 - 1,9 (m).

39. Hydroborierung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit 9-Bora-bicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN)

Zu einer Aufschlämmung von 1,6 g (13 mMol) 9-BBN in 30 ml abs. Tetrahydrofuran wurde bei 0°C unter N_2 1,2 g (10 mMol) 14 innerhalb von 5 Min. zugetropft; anschließend wurde weitere 1,5 h bei RT gerührt.

Zur oxidativen Aufarbeitung wurde mit 5 ml 3 n NaOH versetzt und dann langsam 6 ml einer 30 % H_2O_2-Lösung zugetropft. Nach 30 Min. wurden 40 ml Wasser hinzugegeben und 4 mal mit je 15 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde durch eine Kurzwegdestillation bei 90°C/10^{-2} Torr gereinigt; man erhielt so 1,05 g (76 %) des Gemisches der Alkohole 8-syn-Hydroxymethyl-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (119) und 8-anti-Hydroxymethyl-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (120), von dem eine Probe gaschromatographisch gereinigt wurde (1,2 m-Säule mit 4,5 % SE 30 auf Chromosorb G, 400ml/Min. N_2, 150°C).

C-H-Bestimmung: $C_9H_{14}O$ MG = 138,20

Ber.: C 78,21 H 10,21

Gef.: C 78,04 H 10,30

^{1}H-NMR-Spektrum des Gemisches Nr. 23 ($CDCl_3$)

δ = 0,66 bis 1,66 (m, 9 H); 2,10 (m,2 H); bei 3,30 und 3,77 je ein Dublett mit Gesamtintensität von 2 H.

Das Mengenverhältnis der Addukte wurde durch Integration der Dubletts bei 3,30 und 3,77 ppm auf 88,8 % 119 zu 11,2 % 120 bestimmt.

40. Hydroborierung von 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19) mit 9-Bora-bicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN)

In gleicher Weise wie bei der Umsetzung von 14 (siehe: 39.) wurde aus 0,50 g (3,4 mMol) 19 und 0,73 g (6,0 mMol) 9-BBN in einer Rohausbeute von 69 % das Gemisch der Alkohole 3,3-Dimethyl-8-syn-hydroxymethyl-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (121) und 3,3-Dimethyl-8-anti-hydroxymethyl-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (122) gewonnen; das Isomerenverhältnis konnte aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum grob zu 95 % (121) zu 5 % (122) abgeschätzt werden.
Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen aus 43. überein; es wurde deshalb auf eine C-H-Bestimmung verzichtet.

41. Hydroborierung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit Catecholboran (123)

1,2 g (10 mMol) 14 wurden zusammen mit 1,40 g (11,7 mMol) Catecholboran unter N_2 in ein Schlenkgefäß gegeben und 4 h bei 100°C gerührt. Zur oxidativen Aufarbeitung wurde dieses Gemisch dann in 25 ml Tetrahydrafuran/Ethanol (1:1) gelöst und bei 0°C tropfenweise mit 17 ml 3 n NaOH (ca. 50 mMol) und anschließend mit 6,8 ml 30 % Wasserstoffperoxid (ca. 20 mMol) versetzt. Unter Rühren wurde auf 25-30°C erwärmt, nach 2 h mit 30 ml Wasser verdünnt, mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit n-Pentan extrahiert. Die Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. eingedampft; das so erhaltene gelbe Öl durch eine Kurzwegdestillation

bei $90^{\circ}C/10^{-2}$ Torr gereinigt. Man erhielt 1,15 g (83 %) des Isomerengemisches aus 8-syn-Hydroxymethyl-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (119) und 8-anti-Hydroxymethyl-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (120), wie durch Integration der Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 24 ermittelt wurde.
Bei einem Versuch der gaschromatographischen Bestimmung des Isomerenverhältnisses (100 m-Kapillarsäule mit UCON-Polypropylenglycol; 3,5 atm N_2, 150°C) wurden beide Substanzen nicht vollständig getrennt.
Auf die Elementaranalyse wurde verzichtet, da die spektroskopischen Daten mit denen von Versuch 39. übereinstimmten.

42. Hydroborierung von 6,7-exo-Dideutero-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (23) mit Catecholboran (123)

Durch Umsetzung von 0,38 g (3,1 mMol) des deuterierten Olefins 23 mit 0,45 g (3,8 mMol) 123 und anschließender oxidativer Aufarbeitung wie unter 41. beschrieben, erhielten wir nach gaschromatographischer Reinigung (1,2 m-Säule mit 4,5 % SE 30 auf Chromosorb G, 2,2 atm N_2, 180°C) 0,31 g (72 %) des Alkoholgemisches aus 6,7-exo-Dideutero-8-syn-hydroxymethyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (128) und 6,7-exo-Dideutero-8-anti-hydroxymethyl-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (129) im Mengenverhältnis von 77,2 % zu 22,8 %, wie die Integration der Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 25 ergab.

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 25 ($CDCl_3$):

δ = 0,5 bis 1,83 (m, 6 H); 2,00 bis 2,43 (m, 3 H); bei

3,50 und 4,00 je ein Dublett mit einer Gesamtintensität von 2 H.

43. Hydroborierung von 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19) mit Catecholboran (123)

Durch Umsetzung von 1,84 g (8,0 mMol) des Olefins 19 mit 1,2 g (10 mMol) Catecholboran und anschließender oxidativer Aufarbeitung wie unter 41. berschrieben, erhielten wir 1,1 g (83 %) des Gemisches aus 3,3-Dimethyl-8-syn-hydroxymethyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (121) und 3,3-Dimethyl-8-anti-hydroxymethyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (122) im Verhältnis von 84 % zu 16 %, wie durch Integration der Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 26 des Gemisches ermittelt wurde.

Durch fraktionierte Kristallisation aus n- Pentan konnte der Alkohol 121 analysenrein erhalten werden:

Schmp. (n-Pentan): 78-79°C

C-H-Bestimmung: $C_{11}H_{18}O$ MG = 166,25

Ber.: C 79,46 H 10,91

Gef.: C 79,31 H 11,30

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 27 ($CDCl_3$):

δ = 0,88 (s, 3 H); 1,07 (m, 2 H); 1,53 (s, 3 H); 1,20 bis 1,93 (m, 4 H); 2,00 bis 2,43 (m, 3 H); 3,90 (d, J = 8 Hz, 2 H).

IR-Spektrum Nr. 10 (KBr):

3400 bis 3000, 3000 bis 2750, 1480. 1450, 1085, 1020, 1000, 930, 880, 720 cm^{-1}.

44. Hydroborierung von 8-Methylen-bicyclo[3.2.1]octan (86) mit Catecholboran (123)

Durch Umsetzung von 1,22 g (10 mMol) des Olefins 86 mit 1,40 g (11,7 mMol) 123 und anschließender oxidativer Aufarbeitung wie unter 41. beschrieben, erhielten wir rohes 8-Hydroxymethyl-bicyclo[3.2.1]octan (130) als farbloses Öl in 94 % Ausbeute, von dem eine Probe gaschromatographisch gereinigt wurde (1,2 m-Säule mit 4,5 % SE 30 auf Chromosorb G, 2,2 atm N_2, 180°C).

C-H-Bestimmung : $C_9H_{16}O$ MG = 140,22

Ber.: C 77,09 H 11,50

Gef.: C 78,97 H 11,34

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 28 ($CDCl_3$):

δ = 1,1 bis 1,9 (m, 11 H); 2,04 bis 2,23 (m, 2 H); 2,7 bis 2,9 (beites s, 1 H); 3,95 (d, J = 8 Hz, 2 H).

IR-Spektrum Nr. 11 (Film):

3500-3100, 3000-2800, 1450, 1110, 1080, 1040, 1020, 985, 870 cm^{-1}.

Massenspektrum Nr. 3 (70 eV):

m/e = 122 (15,5 %), 109 (14 %), 107 (10 %), 94 (26 %), 93 (26,5 %), 81 (42,4 %), 80 (100,0 %), 79 (37,4 %), 68 (12,9 %), 67 (50,2 %), 55 (21,5 %), 40 (25,0 %), 24 (30,9 %).

^{13}C-NMR-Spektrum Nr. 2 ($CDCl_3$):

δ = 17,88 (t); 25,64 (t); 28,87 (t); 35,06 (d); 47,85 (d); 60,85 (t).

45. Umsetzung von 8-Methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14) mit Diimid

Ein Gemisch aus 1,2 g (10 mMol) Olefin 14, 17 ml 90 % Hydrazinhydrat, 7 ml Wasser, 50 ml Methanol und 50 mg Kupfer(II)acetat wurde in einem Rundkolben unter leichtem Überdruck an reinem Suerstoff 15 h lang heftig gerührt, anschließend mit 200 ml Wasser verdünnt und 3 mal mit je 30 ml Petrolether 40/60 extrahiert. Die Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel über eine kurze Füllkörperkolonne abdestilliert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des so erhaltenen Rohproduktes zeigte vollständigen Umsatz des Ausgangsmaterial an. Das Mengenverhältnis der entstandenen isomeren Kohlenwasserstoffe 8-syn-Methyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (123) und 8-anti-Methyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (124) wurde gaschromatographisch bestimmt: 42,5 % zu 57,5 % (100-m-Kapillarsäule mit Squalan, 4 atm N_2, 120°C). Eine Probe des Produktgemisches wurde gaschromatographisch gereinigt (1,5 m-Säule mit 4,5 % SE 30 auf Chromosorb G, 550 ml/Min. N_2, 110°C).

C-H-Bestimmung : C_9H_{14} MG = 122,20

Ber.: C 88,45 H 11,55

Gef.: C 88,41 H 11,55

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 29 ($CDCl_3$) des Gemisches:

δ = 0,43-2,60 (m, 14H); 0,82 (d,J = 7 Hz); 1,07 (d,J = 2 Hz).

46. Umsetzung von 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19) mit Diimid

Die Umsetzung von 1,10 g (7,4 mMol) des Olefins 19 mit Diimid analog zur Vorschrift 45., erbrachte vollständigen Umsatz zu den isomeren Kohlenwasserstoffen 3,3-Dimethyl-8-syn-methyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (125) und 3,3-Dimethyl-8-anti-methyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (126), die laut gaschromatographischer Analyse im Verhältnis 58 % zu 42 % anfielen (100 m-Kapillarsäule mit Polypropylenglycol, 3,6 atm N_2, 120°C). Die Isomeren konnten präparativ gaschromatographisch angereichert werden (10 m-Säule mit Squalan, 150 ml/Min. N_2,120°C), so daß eine Zuordnung der analytischen GC-Daten zu den NMR-Signalen möglich wurde. Zur Analyse wurde eine Probe des Gemisches über eine 1,5 m-Säule mit 5 % SE 30 Chromosorb G, 500 ml/Min. N_2, 120°C gereinigt.

C-H-Bestimmung: $C_{11}H_{18}$ MG = 150,25

Ber.: C 87,92 H 12,08

Gef.: C 88.04 H 11,98

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 30 ($CDCl_3$) des Gemisches:
Sämtliche Resonanzsignale befinden sich im Bereich von δ = 0,73 bis 2,33 ppm, sind jedoch für eine Zuordnung nicht genügend aufgelöst.

47. Katalytische Hydrierung von 8-Methylen-endo-tricyclo [3.2.1.$0^{2,4}$]octan (14)

0,60 g (5 mMol) Olefin 14 wurden in 20 ml Methanol gelöst, mit einer Spatelspitze Katalysator (Engelhard-Katalysator, 5 % Pt/Kohle, Fa. C.Roth OHG, Karlsruhe) versetzt und 45 Min. lang bei 1 atm H_2-Druck hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert. Das so erhaltene Gemisch der gesättigten Kohlenwasserstoffe 8-syn-Methyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (123) und 8-anti-Methyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (124) wurde gaschromatographisch analysiert (100 m-Kapillarsäule mit Squalan, 4,5 atm N_2, 120°C): Neben 10,5 % Ausgangsmaterial lagen die Hydrierungsprodukte im Verhältnis von 59,7 % (123) 40,3 % (124) vor. Die Identifizierung wurde durch Vergleich mit den durch Diimid-Reduktion erhaltenen gleichartigen Produkten vorgenommen.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 31 zeigt die gleichen Signale wie das des Produktgemisches aus 45.,allerdings mit den den veränderten Konzentrationen entsprechenden Signalintensitäten.

48. Katalytische Hydrierung von 3,3-Dimethyl-8-methylen-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (19)

0,59 g (4 mMol) des Olefins 19 wurden unter den unter 47. Bedingungen hydriert und das Produkt gaschromatographisch analysiert (100 m-Kapillarsäule, 4,6 atm N_2, 120°C): Man

erhielt in quantitativer Umsetzung die isomeren Produkte 3,3-Dimethyl-8-syn-methyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (125) und 3,3-Dimethyl-8-anti-methyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (126) im Verhältnis von 75 % zu 25 %.
Die Identifizierung erfolgte durch gaschromatographischen Vergleich mit den Produkten der Diimid-Reduktion von 19 (siehe 46.)
Eine Probe wurde gaschromatographisch gereinigt (1,5 m-Säule mit 5 % SE 30 auf Chromosorb G, 1,1 atm N_2, 120°C).

C-H-Bestimmung: $C_{11}H_{18}$ MG = 150,25
Ber.: C 87,92 H 12,08
Gef.: C 88,01 H 11,95

49. Überführung des Gemisches der Alkohole 8-syn-Hydroxymethyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (119) und 8-anti-Hydroxymethyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (120) in die Kohlenwasserstoffe 8-syn-Methyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (123) und 8-anti-Methyl-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octan (124)

Zu der Lösung von 0,57 g (4,1 m Mol) eines Gemisches der Alkohole 119 und 120 (77,6 % zu 22,4%) in 10 ml Pyridin wurde 0,52 g (4,5 mMol) Methansulfonylchlorid bei -3°C innerhalb 1 h mit einer Spritze zudosiert. Nach weiteren 3 h bei 2°C wurden 10 g Eis hinzugegeben, 3 mal mit 10 ml Methylenchlorid extrahiert und die organischen Extrakte mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 32 des so erhaltenen Rohproduktes (0,82 g, 93 %) zeigte vollständige Umsetzung

zu den entspechenden Mesylaten 130 und 131, die nicht gereinigt, sondern sofort wie folgt weiterverarbeitet wurden:

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 32 ($CDCl_3$):

δ = 0,67 bis 1,73 (m, 8 H); 1,97 bis 2,53 (m, 3 H); 3,00 (s, 3 H); bei 4,10 und 4,43 je 1 d (J = 8 Hz) mit der Gesamtintensität von 2 H.

Zu einer schnell gerührten Aufschlämmung von 0,80 g (4,2 mMol) Kupfer(I)iodid in 20 ml Tetrahydrofuran wurde unter N_2 bei 0°C tropfenweise eine Lösung von 10 mMol Lithiumtrimethoxyaluminiumhydrid (LTMA) in 10 ml Tetrahydrofuran gegeben. Es wurde anschließend weitere 30 Min. bei 0°C gerührt und dann das Gemisch der Mesylate 130 und 131 hinzugefügt. Nach 15 Min. wurde das Kühlbad entfernt und das Gemisch über Nacht bei RT gerührt. Dann wurden langsam 3,5 ml Methanol zugetropft und 40 ml Diethylether hinzugefügt. Nach Filtrieren über 3 g Celite wurde die Lösung mit 10 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine kurze Füllkörperkolonne abdestilliert.

Die gaschromatographische Analyse des so erhaltenen Produktgemisches (100 m-Kapillarsäule mit Squalan, 4,5 atm N_2, 120°C) zeigte vollständige Umsetzung zu den Kohlenwasserstoffen 123 (80,2 %) und 124 (19,8 %). Eine Probe des Gemisches wurde nach gaschromatographischer Abtrennung analysenrein erhalten (1,5 m-Säule mit Apiezon M, 600 ml/Min. N_2, 130°C.

C-H-Bestimmung: C_9H_{14} MG = 122,20

Ber.: C 88,45 H 11,55

Gef.: C 88,46 H 11,54

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 33 ($CDCl_3$)

Alle Signale sind im Bereich von 0,67 bis 2,37 ppm überlagert; deutlich erkennbar sind d (J = 7 Hz) bei 0,80 ppm (C-9-H von 124) und d (J = 7 Hz) bei 1,12 ppm(C-9-H von 123).

50. 4-endo-Chlor-1-methoxy-tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octen-6 (133a)

Zu einer eiskalten Lösung von 6,8 g (50 mMol) wasserfreien $AlCl_3$ in 75 ml trockenem Ether wurde innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 8,4 g (50 mMol) 8,8-Dimethoxy-endo-tricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]oct-6-en (27) in 30 ml Ether zugetropft. Nach 20 Min. Rühren hydrolisierte man langsam mit 100 ml Eiswasser und extrahierte die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit je 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation ergab 5,17 g (76 %) 133a vom Siedepunkt 86-89°C/11 Torr.

C-H-Bestimmung: $C_9H_{11}ClO$ MG =170,70

Ber.: C 63,36 H 6,51

Gef.: C 63.49 H 6,62

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 34 (CCl_4):

δ = 1,42-2,54 (m, 4 H); 3,34 (s, 3 H); 3,46 (m, 1 H); 4,32-4,56 (m, 1 H); 5,78 (m, 2 H).

IR-Spektrum (Film):

2950, 1460, 1400, 1240, 1140, 1020, 850, 780, 750 cm^{-1}.

51. endo-4-Brom-1-methoxy-tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octen-6 (133b)

Entsprechend der obigen Vorschrift: 73 % 133b vom Sdp. 28-31°C/10^{-4} Torr.

C-H-Bestimmung: $C_9H_{11}BrO$ MG = 214,9

Ber.: C 50,26 H 5,12

Gef.: C 50,39 H 5,21

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 35 (CCl_4):

δ = 1,40-2,55 (m, 4 H); 3,32 (s, 3 H); 3,41 (m, 1 H); 4,19-4,50 (m, 1 H); 5,74 (m, 2 H).

IR-Spektrum Nr. 12 (Film):

2950, 1460, 1400, 1240, 1140, 1020, 780 cm^{-1}.

52. endo-4-Iod-1-methoxy-tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octen-6 (133c)

Aus wasserfreiem AlI_3 entsprechend den obigen Angaben bei 1 h Reaktionsdauer 78 % 133c vom Sdp. 44-46°C/10^{-4} Torr.

C-H-Bestimmung: $C_9H_{11}IO$ MG = 261,9

Ber.: C 41,24 H 4,20

Gef.: C 41.44 H 4,25

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 36 (CCl_4):

δ = 1,47-2,62 (m, 4 H); 3,32 (s, 3 H); 3,41 (m, 1 H); 4,05-4,42 (m, 1 H); 5,71 (m, 2 H)!

IR-Spektrum Nr. 13 (Film):

2950, 1460, 1400, 1240, 1140, 1110, 770 cm^{-1}.

53. (1-Methoxy-tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octen-6-exo-4-yl)-dimethyl-sulfonium-iodid (139):

Zu einer Aufschlämmung von 0,90 g (113 mMol) Lithiumhydrid in 40 ml trockenem DMF tropfte man unter Kühlung langsam 7,2 g (150 mMol) Methanthiol. Nach beendeter Wasserstoff-

entwicklung wurden 1,1 g (4,2 mMol) endo-4-Iod-1-methoxy-tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octen-6 (133c) zugegeben. Nach 24 h Rühren wurde mit 100 ml Wasser versetzt und 4 mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit: 672 mg (88 %) rohes 138, das folgende spektrale Daten zeigte:

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 37 (CCl_4):

δ = 1,85 (m, 2 H); 2,04 (s, 3 H); 2,10 (m, 1 H); 3,12 (m, 1 H); 3,36 (s, 3 H); 3,82 (m, 1 H); 5,38-5,65 (m, 2 H).

IR-Spektrum Nr. 14 (Film):

3000, 1460, 1410, 1230, 1140, 1110, 845, 770, 690 cm^{-1}.

730 mg (4,0 mMol) des rohen 138 wurden in 20 ml wasserfreiem Ethanol mit 1 ml Methyliodid 3 d belassen. Die ausgefallenen farblosen Kristalle des Sulfoniumsalzes 139 wurden zweimal aus Ethanol/Ether umkristallisiert: 830 mg (64 %) vom Schmp. 136-137°C.

C-H-Bestimmung: $C_{11}H_{17}IOS$ MG = 324,2

Ber.: C 40,72 H 5,30

Gef.: C 40,77 H 5,31

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 38 (D_2O):

δ = 2,19-2,39 (m,2 H); 2,60-2,41 (m, 2 H); 2,98 (s, 3 H); 3,00 (s, 3 H); 3,41 (s, 3 H); 3,65-3,85 (m,2 H); 5,58-6,02 (m, 2 H).

IR-Spektrum Nr. 15 (KBr):

1410, 1310, 1240, 1150, 1020, 780 cm^{-1}.

54. 5-Methoxy-tricyclo[3.3.0.$0^{2,8}$]octadien-3,6 (136)

Zu einer Lösung von 4,07 g (12,6 mMol) (1-Methoxy-tricyclo [3.3.0.$0^{2,8}$]octen-6-exo-4-yl)-dimethyl-sulfonium-iodid (139) in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde unter N_2 1,06 g (24 mMol) Natriumhydrid gegeben. Die langsame Gasentwicklung war nach etwa 1 h Rühren beendet. Nach einer weiteren Stunde wurde die dunkelbraune Lösung unter Kühlung mit 50 ml Wasser hydrolysiert und 4 mal mit je 20 ml Petrolether 40/60 extrahiert. Die organischen Exrakte wurden mit wenig Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und über eine kurze Kolonne auf 5 ml eingeengt. Der Rückstand wurde gaschromatographisch (1,5 m x 0,5 cm-Säule mit 4,5 % SE 30 auf Chromosorb G, 110°C, 400 ml N_2/Min.) gereinigt: 1,28 g (76 %) 5-Methoxy-Semibullvalen (136) als schwachgelbliches Öl vom Sdp. 19°C/10^{-2} Torr.

C-H-Bestimmung: $C_9H_{10}O$ MG = 134,1

Ber.: C 80,56 H 7,51

Gef.: C 80,46 H 7,39

^{1}H-NMR-Spektrum Nr. 39 ($CDCl_3$):

δ = 3,00 (t, J = 4,9 Hz, 1 H); 3,15 (s, 3 H); 3,33 (d, J = 4,9 Hz, 2 H); 5,15 (d, J = 4,9 Hz, 2 H); 5,65 (d, J = 4,9 Hz, 2 H).

^{13}C-NMR-Spektrum Nr. 3 ($CDCl_3$):

δ = 52,22; 52,65; 59,29; 101,30; 120,83; 124,99.

Literaturverzeichnis

1a) M.J.Goldstein, J.Am.Chem.Soc. 89, 6357 (1967)

b) M.Goldstein und R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 93, 6193 (1971)

2a) siehe z.B.: R.F.Hudson, Angew.Chem. 85, 63 (1973)

b) siehe auch: P.Bruckmann und M.Klessinger, Chem.Ber. 107, 1108 (1974)

3) F.Brogli, P.A.Clark, E.Heilbronner und M.Neuenschwandler, Angew.Chem. 85, 414 (1973)

4) T.Koopmans, Physika 1, 104 (1934)

5) H.Bock und B.Ramsey, Angew.Chem. 85, 773 (1973)

6) M.Beez, G.Bieri, H.Bock und E.Heilbronner, Helv.Chim. Acta 56, 1028 (73) (dort weitere Zitate)

7a) E.Heilbronner, R.Gleiter, T.Hoshi und A.deMeijere, Helv.Chim.Acta 56, 1594(1973)

7b) P.Bruckmann und M.Klessinger, Chem.Ber. 107, 1108 (1974)

8a) Bernett, J.Chem.Educ. 44, 17 (1967)

8b) R.Hoffmann und R.B.Davidson, J.Am.Chem.Soc. 93, 5699 (1971)

9) R.Gleiter, E.Heilbronner und A.deMeijere, Helv.Chim. Acta 54, 1029 (1971)

10) H.C.Brown, E.N.Peters und M.Ravindranathan, J.Am.Chem. Soc. 99, 505 (1977)

11a) P.Bischof, J.A.Hashmall, E.Heilbronner und V.Hornung, Helv.Chim.Acta 52, 1745 (1969)

b) E.Heilbronner und H.D.Martin, Helv.Chim.Acta 55, 1490 (1972)

12a) M.Christl, Chem.Ber. 108, 2781 (1975)

b) H.Iwamura, Tetrahedron Lett. 1974, 327

16) P.Bischof, E.Heilbronner, H.Prinzbach und H.D.Martin, Helv.Chim.Acta 54, 1072 (1971)

14a) R.W.Hoffmann, H.R.Kurz, J.Becherer und H.D.Martin, Chem.Ber. 111, 1275 (1978)

b) R.W.Hoffmann und H.Kurz, Cem.Ber. 108, 119 (1975)

c) J.S.Haywood-Farmer und R.E.Pincock, J.Am.Chem.Soc. 91, 3020 (1969)

d) L.A.Paquette und M.J.Epstein, J.Am. Chem.Soc. 95, 6717 (1973)

e) M.A.Battiste, C.L.Deyrup, R.E.Pincock und J.Haywood-Farmer, J.Am.Chem.Soc. 89, 1954 (1967)

f) H.Tanida, T.Tsuji und T.Irie, J.Am.Chem.Soc. 89, 1973 (1967)

g) R.Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1965, 3819

15) H.-D.Martin, C.Heller und R.Haider, und R.W.Hoffmann, J.Becherer und H.R.Kurz, Chem.Ber. 110, 3010 (1977)

16) E.Heilbronner und H.D.Martin, Helv.Chim.Acta 55, 1490 (1972)

17) R.V.Haddon, V.R.Haddon und L.M.Jackman, Fortschr.Chem. Forsch. 16, 103 (1971)

18) G.C.Levy und G.L.Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S.22, Interscience, New York 1972.

19a) B.M.Lynch, J.C.S.Chem.Commun. 1968, 1337

b) F.Weigert und J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc. 90, 3543 (1968)

c) Gurudata und J.D.Stothers, Can.J.Chem. 47, 3601 (1969)

d) M.F.Semmelhack, J.S.Foos und S.Katz, J.Am.Chem.Soc. 95, 7325 (1973)

20a) R.W.Hoffmann und H.Kurz, Chem.Ber. 108, 119 (1975)

b) L.Knothe, H.Prinzbach und H.Fritz, Liebigs Ann.Chem. 1977, 709

c) L.Knothe, J.Werp, H.Babsch, H.Prinzbach und H.Fritz, Liebigs Ann.Chem. 1977, 709

21) D.E.Dorman, M.Jautelat und J.D.Roberts, J.Org.Chem. 36, 2757 (1971)

22a) J.Klein, Tetrahedron Lett. 1973, 4307

b) J.Huet, Y.Maroni-Barnaud, N.T.Anh und J.Seyden-Penne, Tetrahedron Lett. 1976, 159

23) C.L.Liotta, Tetrahedron Lett. 1975, 519

24) J.Klein und D.Lichtenberg, J.Org.Chem. 35, 2654 (1970)

25) C.L.Liotta, Tetrahedron Lett. 1975, 523

26a) K.Okada und T.Mukai, J.Am.Chem.Soc. 100, 6509 (1978)

b) siehe auch: L.A.Paquette, L.W.Hertel, R.Gleiter und M.Böhm, J.Am.Chem.Soc. 100, 6510 (1978)

27) W.R.Roth, persönl. Mitteilung vom 19.1.1976 :

Beispiel für sterischen Isotopeneffekt

28a) D.W.Turner, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience London 1970, S. 207

b) B.Bigot, A.Sevin und A.Devaquet, J.Am.Chem.Soc. 101, 1095 (1979)

29a) J.S.Newcomer und E.T.McBee, J.Am.Chem.Soc. 71, 946 (1949)

b) P.G.Gassman und J.L.Marshall, Org.Syn. V, 424 (1973)

30) Hexachlorcyclopentadien: SHELL Nederland Chemie, Rotterdam

31) G.L.Closs und K.D.Krantz, J.Org.Chem. 31, 638 (1961)

32) S.C.Clarke, K.J.Frayne und B.L.Johnson, Tetrahedron 25, 1265 (1969)

33) R.W.Hoffmann, F.Frickel und K.Blatt, Chem.Ber. 108, 831 (1975)

34a) S.Hünig, H.R.Müller und W.Thier, Angew.Chem. 77, 368 (1965)

b) G.Schröder, Chem.Ber. 97, 3140 (1964)

35) J.Becherer, Dissertation S. 15, Marburg 1976

36) P.K.Freeman, T.A.Hardy, R.S.Ragharan und D.G.Kuper J.Org.Chem. 42, 3884 (1977)

37) P.Laszlo und P.v.R.Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 86, 1171 (1964)

38) P.G.Gassman und P.G.Pape, J.Org.Chem. 29, 160 (1964)

39) R.W.Hoffmann, H.Kurz, M.T.Reetz und R.Schüttler, Chem. Ber. 108, 109 (1975)

40) J.Becherer, Dissertation S. 17, Marburg 1976

41) P.S.Skell und A.Y.Garner, J.Am.Chem.Soc. 78, 3409 (1956)

42) D.Seyferth, H.Yamazaki und D.L.Alleston, J.Org.Chem. 28, 703 (1963)

43) P.Binger, Synthesis 1974, 190

44) R.W.Hoffmann und F.Frickel, Synthesis 1975, 444

45) C.W.Jefford, J.Mareda, J.-C.E.Gehret, T.Kabengele, W.D.Graham und U.Burger, J.Am.Chem.Soc. 98, 2585 (1976)

46) D.J.Burton und D.G.Naae, J.Am.Chem.Soc. 95, 8467 (1973)

47) D.Seyferth und S.P.Hopper, J.Org.Chem. 37, 4070 (1972)

48) Auch der Zusatz von 2 % DME zur Rk.-Lösung, entsprechend einer pers. Mitteilung von Jefford vom Okt. 1978, führte nicht zum Erfolg.

49a) W.Kirmse "Carbene" Kap. 7, S.209, Verlag Chemie, 1969

b) C.W.Jefford, S.Mahajan, J.Waslyn und B.Waegell, J.Am. Chem.Soc. 87, 2183 (1965)

c) W.R.Moore, W.R.Moser und J.E.LaPrade, J.Org.Chem. 28, 2200 (1963)

d) C.W.Jefford, U.Burger und F.Delay, Helv.Chim.Acta 56, 1083 (1973)

e) W,Kraus, G.Klein. H.Sadlo und W.Rothenwöhrer, Synthesis, 1972, 485

f) C.W.Jefford und W.Wojnarowski, Tetrahedron Lett. 1968, 199

50a) S.W.Tobey und R.West, J.Am.Chem.Soc. 88, 2478 (1966)

b) S.W.Tobey und R.West, J.Am.Chem.Soc. 88, 2481 (1966)

c) D.C.F.Law und S.W.Tobey, J.Am.Chem.Soc. 90, 2376 (1968)

51) G.L.Closs und L.E.Closs, J.Am.Chem.Soc. 82, 5727 (1960)

52a) P.Eaton und R.Hudson, J.Am.Chem.Soc. 87, 2769 (1965)

b) J.C.Barborack und R.Pettit, J.Am.Chem.Soc. 89, 3081 (1967)

c)B.M.Trost und R.M.Cory, J.Org.Chem. 37, 1106 (1972)

d) E.L.Allred und C.Andersen, J.Org.Chem. 32, 1874 (1967)

e) A.Jovanovich und J.B.Lambert, J.Chem.Soc.B 1971, 1129

f) R.W.Hoffmann und J.Csomor, Chem.Ber. 109, 1577 (1976)

53) N.C.Craig, persönl. Mitteilung vom 2.8.1977

54) Für die Bereitstellung von 1-Brom-2,2-difluorcyclopropan danken wir Herrn Dr. A.E. Feiring (DuPont - Wilmington/ Delaware).

55) P.Boldt, L.Schulz und J.Etzemüller, Chem.Ber. 100, 1281 (1967)

56a) M.Oki, Angew.Chem. 88, 67 (1976)

b) Vögtle, Angew.Chem. 90, 58 (1978)

57a) H.M.Walborsky und D.F.Loncrini, J.Am.Chem.Soc. 76, 5396 (1954)

b) P.G.Gassman und P.G.Pape, J.Org.Chem. 29, 160 (1964)

58a) E.L.Metelkina, A.S.Sopova, V.J.Ionin, J.Org.Chem. USSR 1973, 2219

b) E.Campaigne, R.L.Ellis und M.Bradford, J.Heterocycl. Chem. 1969, 159

59a) M.Mousseron und M.Canet, C.r. 232, 637 (1951)

b) G.Dittus, Houben-Weyl 6/3, 469 (1965)

60) E.Ciganek, J.Am.Chem.Soc. 88, 1979 (1966)

61a) H.M.Walborsky und D.F.Loncrini, J.Am.Chem.Soc. 76, 5396 (1954)

b) H.M.Walborsky und D.F.Loncrini, J.Org.Chem. 22, 1117 (1957)

62) G.W.Klumpp, J.W.F.K.Barnick, A.H.Veefkind und F.Bickelhaupt, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 88, 766 (1969)

63a) P. Gassman, D.S.Patton, J.Am.Chem.Soc. 90, 7276 (1968)

b) H.Klein, W.Grimme, Angew.Chem. 86, 742 (1974)

64a) H.C.Brown, J.H.Kawakami, J.Am.Chem.Soc. 92, 201

b) H.C.Brown, J.H.Kawakami, S.Ikegami, J.Am.Chem.Soc. 92, 6914

65) P.G.Gassman und P.G.Pape, J.Org.Chem. 29, 160 (1964)

66) J.Warkentin, Can.J.Chem. 48, 1391 (1970)

67) R.S.Monson, Tetrahedron Lett. 1971, 567

68) V.J.Traynelis, W.L.Hergenrother, J.R.Livinston, J.A.Valicenti, J.Org.Chem. 27, 2377 (1962)

69) R.S.Saurs, J.Am.Chem.Soc. 81, 4873 (1959)

70) E.M.Burgers, H.R.Penton, E.A.Taylor, J.Org.Chem. 38, 26 (1973)

71) H.R.Kurz, Dissertation Marburg 1976, S. 18, 84

72) R.Scheffold, U.Mareis, Chimia 29, 520 (1975)

73) R.Appel, H.D.Wihler, Chem.Ber. 109, 3446 (1976)

74) D.G.Coe, S.R.Landauer, H.N.Rydon, J.Chem.Soc. 1954, 2281

75) W.E.Truce, R.W.Campbell, J.Am.Chem.Soc. 88, 3599 (1966)

76) W.L.Dilling, J.A.Alford, J.Am.Chem.Soc. 96, 3615 (1974)

77a) Oediger und Möller, Amgew.Chem. 79, 53 (1967)

b) Oediger, Möller und Eiter, Synthesis 1972, 591

78a) Y.Ittah, Y.Sasson, I.Shahak, S.Tsaroom, I.Blum, J.Org. Chem. 43, 4271 (1978)

b) W.E.McEwen, W.E.Conrad, J.Am.Chem.Soc. 74, 1168 (1952)

c) C.A.VanderWerf, R.Y.Heisler, W.E.McEwen, J.Am.Chem.Soc.76 1231 (1954)

d) J.D.Ingham, W.L.Petty, P.L.Nichols, J.Org.Chem. 21, 373 (1956)

79) G.Stork und H.K.Landesman, J.Am.Chem.Soc. 78, 5129 (1956)

80a) R.D.Allan, B.K.Cordinen und R.J.Wells, Tetrahedron Lett. 1968, 6055

b) W.Kraus, W.Rothenwöhrer und R.Chassin, Tetrahedron Lett. 1969, 4581

c) W.Rothenwöhrer, Dissertation Tübingen (1967)

81) A.Heumann und W.Kraus, Tetrahedron 34, 405 (1978)

82) C.S.Foote und R.B.Woodward, Tetrahedron 20, 687 (1964)

83a) H.Kwart, D.M.Hoffmann, J.Org.Chem. 31, 419 (1966)

b) H.Kwart, P.S.Starcher, S.W.Tinsley, J.C.S.Chem.Commun. 1967, 335

84a) J.S.Dutcher, J.G.Macmillan, H.Heathcock, J.Org.Chem. 41, 2663 (1976)

b) J.K.Crandall, D.B.Banks, R.A.Colyer, R.J.Watkins, J.P.Arrington, J.Org.Chem. 33, 423 (1968)

c) J.K.Crandall, D.R.Paulson, C.A.Bunuell, Tetrahedron Lett. 1968, 5063

85a) K.B.Sharpless und R.C.Michaelson, J.Am.Chem.Soc. 95, 6136 (1973)

b) M.N.Sheng und J.G.Zajacek, J.Org.Chem. 35, 1839 (1970)

c) S.Tanaka, H.Yamamoto, H.Nozaki, J.B.Sharpless, R.C.Michaelson und J.D.Cutting, J.Am.Chem.Soc. 96, 5254 (1974)

86a) P.Scheiner, J.H.Schomaker, S.Deming, W.J.Libbey und G.P.Nowack, J.Am.Chem.Soc. 87, 306 (1965)

b) K.N.Houk, J.Sims, R.E.Duke, R.W.Strozier und J.K.George, J.Am.Chem.Soc. 95, 7287 (1973)

c) K.N.Houk, J.Sims, C.R.Watts und L.J.Luskus, J.Am.Chem. Soc. 95, 7301 (1973)

87a) P.A.S.Smith und H.J.Boyer, Org.Syn. 31, 14 (1951)

b) J.Meinwald, S.S.Labana, L.L.Labana, G.H.Wahl, Tetrahedron Lett. 1965, 1729

88a) F.Kröhnke, E.Börner, Chem.Ber. 69, 2006 (1936)

b) R.Huisgen, R.Grashey, H.Hauck und H.Seidl, Chem.Ber. 101, 2043 (1968)

c) R.Huisgen, R.Grashey, H.Hauck und H.Seidl, Chem.Ber. 101, 2548 (1968)

d) R.Huisgen, R.Grashey, H.Hauck und H.Seidl, Chem.Ber. 101, 2559 (1968)

e) R.Huisgen, H.Hauck, H.Seidl und M.Burger, Chem.Ber. 102, 1117 (1969)

89a) E.Winterfeldt, W.Krohn und H.U.Stracke, Chem.Ber. 102, 2346 (1969)

b) E.Winterfeldt und W.Krohn, Chem.Ber. 102, 2336 (1969)

c) E.Winterfeldt und J.M.Nelke, Chem.Ber. 103, 1183 (1970)

90) D.Borrmann, Hauben-Weyl VII/4, 55 (1968) (dort Zitate)

91a) L.A.Feiler und R.Huisgen, Chem.Ber. 102, 3428 (1969)

b) P.Otto, L.A.Feiler und R.Huisgen, Angew.Chem. 80, 759 (1968)

c) R.Huisgen und P.Otto, J.Am.Chem.Soc. 91, 5922 (1969)

92a) M.E.Kuehne und P.J.Sheerhan, J.Org.Chem. 33, 4406 (1968)

b) W.E.Truce, R.H.Bowry und P.S.Bailey, Tetrahedron Lett. 1968, 5651

c) M.Delaunois und L.Ghosez, Angew.Chem. 81, 33 (1969)

93a) J.Druey, E.F.Jenny, K.Schenker und R.B.Woodward, Helv. Chim.Acta 45, 600 (1962)

b) R.H.Hasek, P.G.Gott und J.C.Martin, J.Org.Chem. 25, 2510 (1964)

94a) H.Staudinger, E.Suter, Chem.Ber. 53, 1092 (1920)

b) J.E.Baldwin und J.A.Kapecki, J.Am.Chem.Soc. 92, 4868 (1970)

95) siehe auch: H.Becherer, Dissertation S. 50, Marburg 1976

96a) L.Ghosez, R.Montaigne, P.Mollet, Tetrahedron Lett. 1966, 135

b) E.Dunkelblum, Tetrahedron 32, 975 (1976)

c) W.T.Brady und J.P.Hieble, J.Am.Chem.Soc. 94, 4279 (1972)

97a) E.J.Mariconi und W.C.Meyer, J.Org.Chem. 36, 2841 (1971)

b) Übersicht: R.K.Rasmussen und A.Hassner, Chem.Rev. 76, 389

98a) L.A.Paquette und M.J.Broadhurst, J.Am.Chem.Soc. 94, 632 (1972)

b) L.A.Paquette und M.J.Broadhurst, J.Am.Chem.Soc. 95, 4647 (1973)

99) L.A.Paquette und M.J.Broadhurst, J.Org.Chem. 38, 1893 (1973)

100) siehe auch: J.Becherer, Dissertation S. 42, Marburg 1976

101) Übersicht: F.Asinger und H.J.Vogel, Huoben-Weyl 5/1a, 551

102a) M.Avram, I.G.Dinulescu, E.Marica und C.D.Nenitzescu, J.Am.Chem.Soc. 81, 4342 (1959)

b) Sauer, Mielert, Lang und Peter, J.Prakt.Chem. 38, 531 (1965)

103a) H.C.Brown und P.Geoghegan,Jr., J.Am.Chem.Soc. 89, 1522 (1967)

b) H.C.Brown und P.J.Geoghegan, Jr., J.Org.Chem. 35, 1844 (1970)

104a) C.H.DePuy und R.H.McGirk, J.Am.Chem.Soc. 95, 2366 (1973)

b) C.H.DePuy und R.H.McGirk, J.Am.Chem.Soc. 96, 1121 (1974)

c) C.H.DePuy, Fortschr.Chem.Forsch. 40, 74 (1973)

105a) W.Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1971

b) M.Jones und R.A.Moss, Carbenes, J.Wiley und Sons, New York 1973

106a) P.S.Skell und M.S.Cholod, J.Am.Chem.Soc. 91, 6035 (1969)

b) P.S.Skell und M.S.Cholod, J.Am.Chem.Soc. 91, 7131 (1969)

c) M.Makosza und M.Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659

d) S.W.Tobey und R.West, J.Am.Chem.Soc. 88, 2478 (1966) und ref. 5

107a) H.Eyring, Chem.Rev. 17, 65 (1935)

b) K.B.Wiberg: Physical Organic Chemistry, J.Wiley, New York 1964

c) R.W.Hoffmann, Aufklärung von Reaktionsmechanismen, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1976

108a) siehe z.B.: P.S.Skell und A.Y.Garner, J.Am.Chem.Soc. 78, 3409 (1956)

b) C.W.Jefford, V.de los Heros und U.Burger, Tetrahedron Lett. 1976, 703

c) W.R.Moore, W.R.Moser und J.E.LaPrade, J.Org.Chem. 28, 2200 (1963)

109) W.Kraus, G.Klein, H.Sadlo und W.Rothenwöhrer, Synthesis 1972, 485

110a) J.Furukawa, N.Kawabata und J.Nishimura, Tetrahedron 24, 53 (1968)

b) J.Nishimura, N.Kawabata und J.Furukawa, Tetrahedron 25, 2647 (1969)

111a) C.R.Noller in Org.Syn. II,184

b) K.Nützel, Houben-Weyl 13/2, 594

112a) J.Furukawa, N.Kawabata und N.Nishimura, Tetrahedron 25, 2657 (1969)

b) R.C.Neumann, Tetrahedron Lett. 1964, 2541

113) Übersicht: Brown, Hydroboration, W.A.Benjamin, Inc. New York 1962

114a) G.W.Kabalka und N.S.Bowman, J.Org.Chem. 38, 1607 (1973)

b) H.C.Brown und G.Zweifel, J.Am.Chem.Soc. 83, 2544 (1961)

115a) H.C.Brown und G.Zweifel, J.Am.Chem.Soc. 81, 247 (1959)

b) D.J.Pasto, B.Lepeska und V.Balasubramaniyan, J.Am. Chem.Soc. 94, 6090 (1972)

c) D.J.Pasto, B.Lepeska und T.C.Cheng, J.Am.Chem.Soc. 94, 6083 (1972)

116a) E.F.Knights und H.C.Brown, J.Am.Chem.Soc. 90, 5280 (1968)

b) C.G.Scouten und H.C.Brown, J.Org.Chem. 38, 4092 (1973)

c) H.C.Brown, E.F.Knights und C.G.Scouten, J.Am.Chem.Soc. 96, 7765 (1974)

117) Übersicht: G.W.Kabalka, J.D.Baker und G.W.Neal, J.Org. Chem. 42, 513 (1977)

118a) C.F.Lane und G.W.Kabalka, Tetrahedron 32, 981 (1971)

b) H.C.Brown, S.K.Gupta,J.Am.Chem.Soc. 93, 1817 (1971)

119) siehe z.B.: H.C.Brown und S.K.Gupta, J.Am.Chem.Soc. 97, 5249 (1975)

120) Übersicht: H.E.Hoelscher, W.G.Poynter und E.Weger, Chem.Rev. 54, 575 (1954)

121) Holme, Jones und Whiting, Chem.Ind.(London) 1956, 928

122) A.I.Krasna, J.Am.Chem.Soc. 83, 289 (1961)

123) Engelhard-Katalysator, 5 % Pt/Kohle, Fa. C.Roth OHG Karlsruhe

124) Übersicht: S.Hünig, H.R.Müller und W.Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965)

125a) E.J.Corey, W.L.Mock und D.J.Pasto, J.Am.Chem.Soc. 83, 2957 (1961)

b) S.Hünig, H.R.Müller und W.Thier, Tetrahedron Lett. 1961, 353

c) E.E.van Tamelen, R.S.Dewey, M.F.Lease und W.H.Pirkle, J.Am.Chem.Soc. 83, 4302 (1961)

d) S.K.Vidyarthi, C.Willis, R.A.Back und R.M.McKitrick, J.Am.Chem.Soc. 96, 7647 (1974)

126a) N.Wiberg, G.Fischer und H.Bachhuber, Chem.Ber. 107, 1456 (1974)

b) D.Sellmann, A.Brandl und R.Endell, Angew.Chem. 85, 1122 (1973)

127a) J.Thiele, Liebigs Ann.Chem. 271, 127 (1892)

b) S.Hünig, H.R.Müller, W.Thier, Angew.Chem. 75, 298 (1963)

128) G.Schröder, Chem.Ber. 97, 3140 (1964)

129) I.D.Andose, E.M.Engler, J.B.Collins, J.P.Hummel, K.Mislow und P.v.R.Schleyer, BIGSTRN, Programm QCPE 348

130a) C.D.Poulter, R.S.Boikess, J.I.Brauman und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 94, 2291 (1972)

b) siehe auch: J.E.Anderson, J.Chem.Soc.B 1971, 2388

c) M.Z.Haq, J.Org.Chem. 37, 3015 (1972)

d) G.E.Schenck, F.A.L.Anet, Tetrahedron Lett. 1971, 2779

131a) R.v.Ammon und R.D.Fischer, Angew.Chem. 84, 737 (1972)

b) A.F.Cockerill, G.L.O.Davies und R.C.Harden, Chem.Rev. 73, 553 (1973)

c) R.E.Sievers, NMR-Shift-Reagenzien, Ac.Press 1973

132) $Eu(dpm)_3$ - Tris(dipivalomethanato)-europium, Fa. MERCK

133) Rechenprogramm"LANTHAN", S.Berger und P.Huber, 1973 (unveröffentlicht)

134) Agreementfaktor: $A = \sqrt{\frac{\sum (x-y)^2}{\sum x^2}}$

135) R.B.Woodward, J.Gosteli, I.Ernest und R.J.Friary, J.Am.Chem.Soc. 95, 6853 (1973)

136a) S.Masamune, P.A.Rossy und G.S.Bates, J.Am.Chem.Soc. 95, 6452 (1973)

b) H.C.Brown, C.S.Shoaf, J.Am.Chem.Soc. 86, 1079 (1964)

137a) A.C.Cope und E.M.Hardy, J.Am.Chem.Soc. 62, 441 (1940)

b) W.v.E.Döring und W.R.Roth, Angew.Chem. 1963, 27

138) A.K.Cheng, F.A.L.Anet, J.Miodusky, J.Meinwald, J.Am. Chem.Soc. 96, 2887 (1974)

139a) R.Hoffmann, W.D.Stohrer, J.Am.Chem.Soc. 93, 6941 (1971)

b) M.J.S.Dewar und W.W.Schoeller, J.Am.Chem.Soc. 93, 1481 (1971)

c) M.J.S.Dewar und H.Lo, J.Am.Chem.Soc. 93, 7201 (1971)

140) S.W.Staley, M.A.Fox und A.Cairncross, J.Am.Chem.Soc. 99, 4524 (1977)

141a) Zusammenstellung bei: K.R.Russel, R.W.Wingard, L.A. Paquette, J.Am.Chem.Soc. 96, 7483 (1974)

b) R.Askani, I.Gurang, W.Schwertfeger, Tetrahedron Lett. 1975, 1315

c) T.Teitei und D.Wells, Tetrahedron Lett. 1975, 2209

d) M.Rull, F.Serratosa und J.Vilorrassa, Tetrahedron Lett. 1977, 4549

e) P.M.Kwantes, R.F.Schmitz, C.Boutkan und G.W.Klumpp, Tetrahedron Lett. 1978, 3237

f) L.A.Paquette und W.E.Volz, J.Am.Chem.Soc. 98, 2910 (1976)

142) N.Hauel, Dipl.-Arbeit, Marburg 1975

143) M.A.Battiste, pers. Mitteilung, Juni 1975

144) vgl. auch: R.W.Hoffmann, F.Frickel und K.Blatt, Chem.Ber. 108, 831 (1975)

145a) R.I.Kagi und B.L.Johnson, Aust.J.Chem. 28, 2175 (1975)

b) H.Tanida, T.Tsuji, T.Irie, J.Am.Chem.Soc. 89, 1953 (1967)

c) M.A.Battiste, C.L.Deyrup, R.E.Pincock und J.Haywood-Farmer, J.Am.Chem.Soc. 89, 1954 (1967)

d) J.S.Haywood-Farmer und R.E.Pincock, J.Am.Chem.Soc. 91, 3020 (1969)

e) P.G.Gassman und A.F.Fentiman, J.Am.Chem.Soc. 92, 2551 (1970)

146) M.A.Battiste, pers. Mitteilung, Juni 1975

147a) H.Tanida, Accts.Chem.Res. 1, 239 (1968)

b) H.Haywood-Farmer, Chem.Rev. 74, 315 (1972)

c) G.D.Sargent und M.A.Harkenham, J.Am.Chem.Soc. 94, 2892 (1972)

148) R.W.Hoffmann, N.Hauel und F.Frickel; M.Kempf und H.Kessler, Chem.Ber. 1979

149) M.A.Battiste und R.A.Fiato, J.Org.Chem. 43, 1282 (1978)

150) E.D.Hughes, C.K.Ingold und R.Pasternak, J.Chem.Soc. (London) 1953, 3832

151) E.L.Eliel, in M.S.Newman, Hrsg., Steric Effects in Organic Chemistry, S.125, John Wiley & Sons 1956, London

Lebenslauf

Am 8.6.1950 wurde ich als fünftes Kind des Maschinenbauingenieurs Hans Hauel und seiner Ehefrau Hilde Hauel, geb. Schwab, in Podberesje (Kreis Kalinin, UDSSR) geboren und lebe seit 1951 in der Bundesrepublik Deutschland.

1957-1961 Volksschule in Herborn (Dillkreis)

1961-1969 Gymnasium in Herborn (mathematisch-naturwissenschaftliche Fachrichtung), Reifeprüfung am 4.6.1969

1969 Studienbeginn im Fach Chemie an der Justus-Liebig-Universität in Gießen

1970 Universitätswechsel an die Philipps-Universität in Marburg/Lahn. Dort legte ich im Dezember 1974 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Von April 1975 bis Mai 1976 fertigte ich unter Anleitung von Prof. Dr. R.W.Hoffmann meine Diplomarbeit an, mit dem Thema "Untersuchungen in der Tricyclo[3.3.0.0.^{2,8}]octan-Reihe". Unter seiner Leitung entstand auch von Juli 1976 bis Juni 1979 die vorliegende Arbeit.

Von Oktober 1975 bis Juni 1976 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt, anschließend wurde ich aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Seit Oktober 1976 bin ich an der Universität Marburg als Praktikumsassistent in voller Verantwortung angestellt.

Am 25.Juni 1976 heiratete ich die Psychologiestudentin Rosemarie Bügler.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Berndt, Cherdron, Dimroth, Ebert, Försterling, Heitz, Hensel, Hoffmann, Ipaktschi, Klamberg, Perst, Reetz, Reichardt, Ruhland, Stork.